

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 127, № 4

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
В. А. Волконский. Аддитивные функционалы от марковских процессов . . .	735
А. И. Вольперт. Граничные задачи для эллиптических систем дифференциальных уравнений высшего порядка на плоскости.	739
В. И. Лебедев. Метод сеток при второй краевой задаче для уравнения Пуассона.	742
К. А. Михайлова. Проблема вхождения для свободных произведений групп	746
П. С. Новиков. О периодических группах.	749
В. М. Солодов. О вычислении кратных интегралов	753
В. П. Хавин. О скорости роста функций класса H_p и об умножении интегралов типа Коши — Стильтьеса.	757
С. Д. Эйдельман. О задаче Коши для параболических систем с растущими коэффициентами.	760

ГИДРОМЕХАНИКА

С. С. Войт. О распространении приливных волн на поверхности вращающейся жидкости при наличии границ.	764
Б. И. Давыдов. К статистической динамике несжимаемой турбулентной жидкости.	768
Р. И. Солоухин и М. Е. Топчий. Исследование шлейфа спиновой детонации	772
Л. В. Черкесов. Развитие поверхностных волн, возникающих от периодических перемещающихся давлений.	774

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Д. Д. Ивлев. Об изотропном упрочнении пластических тел.	777
---	-----

ФИЗИКА

Г. Е. Велюхов, А. Н. Прокофьев и С. В. Стародубцев. Исследование реакций $F^{19}(nd)O^{18}$ и $P^{31}(nd)Si^{30}$ при энергии нейтронов 14,1 Мэв	781
Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов и П. А. Ребиндер. Адсорбционное понижение прочности и хрупкое разрушение монокристаллов цинка и кадмия	784
Л. А. Грибов. Измененная схема вычисления интенсивностей и поляризаций в инфракрасных спектрах поглощения многоатомных молекул	788

Э. А. Канер и Ф. Г. Басс. К статистической теории распространения радиоволн над идеально проводящей плоскостью	792
--	-----

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

С. Б. Иоффе, Н. М. Дричко, И. А. Прокофьева и В. М. Соболев. Наблюдение хромосферы на диске и на краю Солнца в излучении К-линии ионизованного кальция с помощью интерференционно-поляризационного фильтра . . .	796
--	-----

ХИМИЯ

М. Г. Линькова, Н. Д. Патрина и И. Л. Кнулянец. Присоединение алкилсульфенхлоридов к производным акриловой кислоты	799
Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов и Б. Г. Затеев. Исследование реакций передачи фенил-радикалов	803
А. Л. Суворов и С. С. Спасский. Сополимеризация непредельных ацильных производных бутилполититаната со стиолом	805
Е. А. Чернышев, Ли Гуан-лиан и А. Д. Петров. Новый метод синтеза кремнийорганических ароматических мономеров	808
С. М. Штегер, С. М. Скуратов, В. К. Даукшас и Р. Я. Левина. Теплоты горения некоторых разветвленных алканов.	812
Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский и Р. А. Караханов. Изомеризация γ -оксида в алифатических карбонильных соединениях. Влияние температуры и структуры соединений.	815

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. П. Китаев, Г. К. Будников и А. Е. Арбузов. Полярографическое изучение таутомерии некоторых семи- и тиосемикарбазонов в растворах	818
О. Т. Малючков и Б. Н. Финкельштейн. Протонный магнитный резонанс в гидридах титана и циркония	822
А. С. Предводителев. К теории адсорбционной волны. Зависимость между концентрацией отходящего газа и временем истощения адсорбента	825
П. А. Савинцев, В. Е. Аверичева и В. Я. Зленко. О природе контактного плавления щелочно-галогидных кристаллов.	828
Н. А. Словохотова. Влияние ионизирующих излучений на структуру полиамидов.	831
И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт и Ю. Д. Кондрашев. Определение размеров ячейки катодно-поляризующих дисперсных сплавов Pd—Au и Pd—Cu	835
Д. Н. Усачев, Н. Л. Климасенко и А. Т. Ваграмян. О механизме электролитического восстановления ионов MnO_4^- , SeO_4^{2-} , ReO_4^- при совместном выделении с хромом.	838
В. Н. Цветков и С. Я. Магарик. Оптическая анизотропия молекул изотактического полистирола	840

ГЕОЛОГИЯ

Р. Т. Грацианова. Морские отложения турнейского яруса в Горном Алтае	844
Б. И. Кошечкин. Стратификация донных осадков Таманского залива и ее связь с внутривековыми колебаниями климата	846
Л. В. Линецкая. О конгломератах палеогена северного склона Советских Карпат.	849
А. И. Москвитин. Новые свидетельства древнейшего оледенения Русской равнины.	852
Е. И. Селиванов. К палеогеографии Таримской впадины	856
Л. Ф. Сидоров. К вопросу о древнем оледенении Памира	860
П. В. Федоров. Некоторые новые данные об Узунларских отложениях Кавказского побережья Черного моря	862

МИНЕРАЛОГИЯ

Д. А. Минеев. Редкоземельный эпидот из пегматитов Среднего Урала	865
--	-----

ПЕТРОГРАФИЯ

А. С. Марфунин. Оптика субмикроскопически сдвойникованных кристаллов	869
А. С. Остроумова. О новой находке лейцитовых пород в Закавказье.	873

М. Е. Виноградов. О количественном распределении глубоководного планктона западной части Тихого океана и его связи с циркуляцией глубинных вод	877
А. В. Ильин. О некоторых чертах геоморфологии Атлантического океана к северо-западу от Англии.	881
И. Ф. Шадрин. О возможности определения положения и скорости разрывных течений в прибрежной зоне бесприливных морей	884

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

И. Н. Крылов. Рифейские строматолиты острова Кильдина	888
В. А. Сысоев. Экология хиолитов.	892

ГИСТОЛОГИЯ

Л. Б. Берлин. Гистологические изменения эпидермиса поросенка после обширных ожогов III степени.	896
---	-----

ГИДРОБИОЛОГИЯ

А. Ф. Гунько. О возможном способе управления кормовой базой рыб в Таганрогском заливе Азовского моря.	900
---	-----

МИКРОБИОЛОГИЯ

В. И. Ушакова. Распределение витамина В ₁₂ между бактериальными клетками и средой в связи со спорообразованием в культуре <i>Bacillus megatherium</i>	903
--	-----

БИОХИМИЯ

Т. Н. Годнев и Р. М. Ротфарб. К теории образования порфириногенов в растениях	907
Э. Г. Горожанская. Изменения углеводного обмена опухолей в зависимости от их устойчивости к противоопухолевым препаратам	911
А. А. Красновский и Е. В. Пакшина. Фотохимические и спектральные свойства бактериовиридина зеленых серных бактерий	913

БОТАНИКА

А. Н. Пономарев. Об опылении шалфея степного (<i>Salvia stepposa</i> Schost.) . .	917
--	-----

ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. Н. Коробова. О ходе оплодотворения у кукурузы (<i>Zea mays</i> L.)	921
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. Т. Мокроносов и Т. Н. Лундина. К вопросу о роли темного и светлого периодов суток в фотопериодической реакции картофеля	924
--	-----

ЗООЛОГИЯ

В. М. Белькович. О механизме смены окраски у белухи	928
---	-----

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Т. А. Синицына и Т. Н. Ловягина. К методике экспериментального воспроизведения атеросклероза у кроликов.	931
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ

Б. Н. Манухин и Г. А. Бузников. Количественное изучение адреналина и норадреналина в надпочечниках куриного эмбриона	934
	731

CONTENTS

MATHEMATICS

	Pages
V. A. Volkonskii. Additive functionals of Markoff processes	735
A. I. Vol'pert. Boundary value problems for elliptic systems of differential equations of higher order on a plane	739
V. I. Lebedev. The method of nets in the second boundary value problem for Poisson's equation	742
K. A. Mikhailova. The entry problem for free group products	746
P. S. Novikov. On periodical groups	749
V. M. Solodov. Computation of repeated integrals	753
V. P. Khavin. The rate of growth of functions of the H_p class and the multiplication of integrals of the Cauchy — Stieltjes type	757
S. D. Eidel'man. Cauchy problem for parabolic systems with growing coefficients	760

FLUID MECHANICS

S. S. Voit. Propagation of tidal waves at the surface of a rotating liquid restrained by boundaries	764
B. I. Davydov. On the statistical dynamics of an incompressible turbulent fluid	768
R. I. Soloukhin and M. E. Topchian. An investigation of the spin detonation trail	772
L. V. Cherkosov. Development of surface waves caused by periodic translocation of pressure	774

THEORY OF ELASTICITY

D. D. Ivlev. Strain hardening of plastic bodies	777
---	-----

PHYSICS

G. E. Velukhov, A. N. Prokofiev and S. V. Starodubtsev. A study of $F^{19}(nd) O^{18}$ and $P^{31}(nd) Si^{30}$ reactions with 14.1 Mev neutrons	781
Iu. V. Goriunov, N. V. Pertsov and P. A. Rehbinder. Strength reduction by adsorption and brittle failure of zinc and cadmium single crystals	784
L. A. Gribov. A modified scheme for the computation of intensities and polarizations in infrared absorption spectra of polyatomic molecules	788
E. A. Kaner and F. G. Bass. On statistic theory of radiowave propagation over an ideally conducting plane	792

TECHNICAL PHYSICS

S. B. Ioffe, N. M. Drichko, I. A. Prokofieva and V. M. Sobolev. Use of the interference-polarization filter in studying the chromosphere on the Sun's disc and limb in the ionized calcium K -line	796
--	-----

CHEMISTRY

M. G. Linkova, N. D. Patrina and I. L. Knunians. Addition of alkylsulphenchlorides to acrylic acid derivatives	799
G. A. Razuvaev, G. G. Petukhov and B. G. Zateev. A study of reactions involving the transfer of phenyl radicals	803
A. L. Suvorov and S. S. Spasskii. Copolymerization of unsaturated acyl derivatives of butylpolytitanate with styrene	805
E. A. Chernyshev, Li Guan-dian and A. D. Petrov. A new method of synthesizing aromatic organosilicon monomers	808
S. M. Shtekher, S. M. Skuratov, V. K. Daukshas and R. J. Levina. Burning heats of some branched alkanes	812
N. I. Shuikin, I. F. Bel'skii and R. A. Karakhanov. Isomerization of γ -oxides to aliphatic carbonyl compounds. Influence of temperature and structure	813

PHYSICAL CHEMISTRY

Iu. P. Kitaev, G. K. Budnikov and A. E. Arbuzov. Polarographic study of stereoisomeric tautomerism of certain semicarbazones and thiosemicarbazones in solutions	818
O. T. Maluchkov and B. N. Finkel'stein. Proton magnetic resonance in titanium and zirconium hydrides	822
A. S. Predvoditelev. On the theory of the adsorption wave. Relationship between the outgoing gas concentration and the time of exhaustion of the adsorbent	825
P. A. Savintsev, V. E. Averchieva and V. J. Zlenko. On the nature of contact fusion of alkali-halogen crystals	828

N. A. Slovkhotova. The effect of ionizing radiations on the structure of polyamides.	831
I. P. Tverdovskii, Zh. L. Vert and Iu. D. Kondrashev. Electrolytic cell size determination for Pd — Au and Pd — Cu dispersion alloys subject to polarization when used as a cathode	835
D. N. Usachev, N. L. Klimasenko and A. T. Vagramian. The mechanism of the electrolytic reduction of MnO'_4 ; SeO'_4 ; ReO'_4 ions when liberated together with chromium.	838
V. N. Tsvetkov and S. J. Magarik. The optical anisotropy of isotactic polystyrene molecules	840

GEOLOGY

R. T. Gratsianova. Marine deposits of the Tournaisian series in the Altai highland	844
B. I. Koshechkin. Stratification of bottom sediments of the Tamanian gulf, and its bearing on the fluctuations of the climate, recorded within a century	846
L. V. Linetskaya. On the conglomerates of the Paleogene of the Northern slope of the Soviet Carpathians.	849
A. I. Moskvitin. Recent data testifying to a more ancient glaciation of the Russian plain.	852
E. I. Selivanov. A contribution to the paleogeography of the Tarym depression	856
L. F. Sidorov. A contribution to the problem of the ancient glaciation of the Pamirs.	860
P. V. Fedorov. Some recent data on the Uzunlar deposits of the Caucasian littoral of the Black Sea.	862

MINERALOGY

D. A. Mineev. Rare earth epidote from pegmatites of the Middle Urals	865
--	-----

PETROGRAPHY

A. S. Marfunin. The optic properties of submicroscopically twinned crystals	869
A. S. Ostroumova. On a recent found of leucite rocks in Transcaucasia	873

OCEANOLOGY

M. E. Vinogradov. On the quantitative distribution of deep-water plankton of the Pacific, and its bearing on the circulation of abyssal waters	877
A. V. Ilyin. On certain peculiar traits in the geomorphology of the Atlantic ocean north-west of England	881
I. F. Shadrin. On the possibility of determining the position and speed of discontinuous currents in the littoral zone of tideless seas	884

PALAEONTOLOGY

I. N. Krylov. Rephean stromatolites of the Kildin island	888
V. A. Sysoev. The ecology of chiolites	892

HISTOLOGY

L. B. Berlin. Histological changes in the epidermis of a sucking-pig resulting from extensive burns of the III degree	896
---	-----

HYDROBIOLOGY

A. F. Gunko. On a possible method for controlling the feeding base of fish in the Taganrog bay of the Azov Sea	900
--	-----

MICROBIOLOGY

V. I. Ushakova. The distribution of vitamin B ₁₂ between bacterial cells and the medium in connection with sporulation in culture	903
--	-----

BIOCHEMISTRY

T. N. Godnev and R. M. Rothfarb. A contribution to the theory of porphyrinogene formation in plants.	907
E. G. Gorozhanskaja. Variations in carbohydrate exchange of tumors, related to their resistivity to antitumoral preparations	911
A. A. Krasnovskii and E. V. Pakshina. The photochemical and spectral properties of the bacterioviridin of green sulphur bacteria	913
	733

24

A. N. Ponomarev. Pollination in <i>Salvia stepposa</i> Schost	917
PLANT EMBRYOLOGY	
S. N. Korobova. On the course of fertilization in <i>Zea mays</i> L.	921
PLANT PHYSIOLOGY	
A. T. Mokronosov and T. N. Lundina. On the role played by the dark and the light period of the day in the photoperiodic reaction of the potato plant . .	924
ZOOLOGY	
V. M. Belkovich. On the mechanism of colour variation in <i>Delphinapterus leucas</i> Pall.	928
EXPERIMENTAL MORPHOLOGY	
T. A. Sinitsyna and T. N. Loviagina. On the methods of experimental reproduction of atherosclerosis in rabbits	931
PHYSIOLOGY	
B. N. Manukhin and G. A. Buznikov. A quantitative study of adrenalin and nor-epinephrine in adrenals of chick embryos	934

ПОПРАВКА

В нашей статье, помещенной в ДАН, т. 123, № 1, 1958 (В. М. Даревский и С. Н. Кукуджанов «Устойчивость ортотропной цилиндрической оболочки при кручении с внутренним давлением»), ν_1 — коэффициент Пуассона, характеризующий сокращение в осевом направлении при растяжении в поперечном направлении. Для исправления случайно допущенной ошибки соотношения $E_1\nu_2 = E_2\nu_1$, $\nu_1^2 < \frac{E_1}{E_2}$, $\nu_2^2 < \frac{E_2}{E_1}$ должны быть заменены на $E_1\nu_1 = E_2\nu_2$, $\nu_1^2 < \frac{E_2}{E_1}$, $\nu_2^2 < \frac{E_1}{E_2}$, а условие $\nu_1 \frac{E_2}{G} > \nu_1^2 + \nu_2^2$ на $\frac{E_2}{G} > 2\nu_1$. Тогда это условие становится излишним, так как, если оно не выполняется, то, как известно, должно выполняться условие $0 < 2\nu_1 - \frac{E_2}{G} < 2 \sqrt{\frac{E_2}{E_1}}$, которое также ведет к неравенству $r(\theta) > 0$.

В уравнение (2) вкралась ошибка: вместо δ_{22} должно быть δ_{21} .

214

В. М. Даревский
С. Н. Кукуджанов

В. А. ВОЛКОНСКИЙ

АДДИТИВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЫ ОТ МАРКОВСКИХ ПРОЦЕССОВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 18 IV 1959)

Мы будем пользоваться терминологией и обозначениями книги Е. Б. Дынкина ⁽¹⁾. В ⁽¹⁾ доказывается, что имеет место взаимно-однозначное соответствие между однородными подпроцессами однородного марковского процесса $X = (x_t, \zeta, M_t, P_x, \theta_t)$ в фазовом пространстве (E, \mathfrak{B}) и однородными мультипликативными функционалами от него, непрерывными справа по t , причем переходная функция подпроцесса $\tilde{X} = (\tilde{x}_t, \tilde{\zeta}, \tilde{M}_t, \tilde{P}_x, \tilde{\theta}_t)$, соответствующего функционалу $\alpha = \{\alpha_t(\omega)\}$, есть

$$\tilde{P}(t, x, \Gamma) = M_x \chi_\Gamma(x_t) \alpha_t(\omega),$$

где $\chi_\Gamma(x)$ — характеристическая функция множества Γ , и P_x -почти наверное

$$\alpha_t(\omega) = \tilde{P}_x(\tilde{\zeta} > t | M^0).$$

Вместо мультипликативного функционала α можно рассматривать аддитивный функционал φ :

$$\varphi_t(\omega) = -\ln \alpha_t(\omega).$$

Исходя из определения мультипликативного функционала, мы назовем (однородным) аддитивным функционалом от процесса X функцию $\varphi_t(\omega)$ ($0 \leq t < \zeta(\omega)$), обладающую следующими свойствами (ср. ⁽¹⁾, п. 3.11):

- 1) $\varphi_t(\omega)$ R_t -измерима, т. е. определяется течением процесса за отрезок времени $[0, t]$ *;
- 2) $\varphi_s(\omega) + \theta_s \varphi_t(\omega) = \varphi_{s+t}(\omega)$ (P_x -почти наверное, $s \geq 0, t \geq 0, s + t < \zeta(\omega)$);
- 3) $0 \leq \varphi_t(\omega) \leq \infty$ ($t \geq 0$).

Для удобства мы условимся считать функционал определенным для всех ω и $t \geq 0$ (а не только для $t < \zeta$) и положим, что при $t \geq \zeta(\omega)$ $\varphi_t(\omega) = \varphi_{\zeta(\omega)-0}(\omega)$.

Функционал φ_t называется непрерывным или непрерывным справа (слева), если функция $\varphi_t(\omega)$ непрерывна (соответственно, непрерывна справа или слева) по t при каждом ω **. При этом, если $\varphi_s(\omega) \rightarrow \infty$ при $s \uparrow t$,

* Пусть N_t есть σ -алгебра, порожденная событиями $\{x_s(\omega) \in \Gamma\}$, $s \leq t$, $\Gamma \in \mathfrak{B}$. Тогда $A \in R_t$, если для любого распределения μ в фазовом пространстве существуют $A_1, A_2 \in N_t$ такие, что $A_1 \subseteq A \subseteq A_2$ и $\int_E P_x(A_1) \mu(dx) = \int_E P_x(A_2) \mu(dx)$.

** Мы не включаем требования непрерывности справа в определение аддитивного функционала (ср. ⁽¹⁾, п. 3.11), так как будем рассматривать также функции $\varphi_t(\omega)$, удовлетворяющие условиям 1) — 3), но непрерывные слева, а не справа.

то точка t считается точкой непрерывности. Другими словами, мы считаем аддитивный функционал φ_t непрерывным (соответственно непрерывным слева), если непрерывен (непрерывен слева) мультипликативный функционал $\alpha_t = e^{-\varphi_t}$.

Е. Б. Дынкиным была поставлена задача найти все аддитивные функционалы от процесса и описать их строение. Так как функция $\varphi_t(\omega)$ не убывает по t , ее можно представить в виде суммы двух аддитивных функционалов

$$\varphi_t(\omega) = \bar{\varphi}_t(\omega) + \overline{\bar{\varphi}}_t(\omega),$$

где $\bar{\varphi}_t(\omega)$ непрерывна по t , а $\overline{\bar{\varphi}}_t(\omega)$ равна сумме своих скачков на отрезке $[0, t]$ *. Функционал второго типа мы будем называть скачкообразным.

§ 1. Непрерывные аддитивные функционалы. Важной характеристикой аддитивного функционала является функция $m(x) = M_x \varphi_\infty(\omega)$. Для непрерывного справа аддитивного функционала функция $m(x)$ обладает следующими свойствами.

Е₁. $T_t m(x) \leq m(x)$.

Е₂. $T_t m(x) \rightarrow m(x)$ при $t \rightarrow 0$.

Е₃. $m(x) \geq 0$ **.

Теорема 1. Пусть $X = (x_t, \zeta, M_t, P_x, \theta_t)$ и функция $m(x)$ ограничена и удовлетворяет условиям Е₁ и Е₂, причем соотношение Е₂ выполняется равномерно по x . Тогда для любого $t \geq 0$ существует

$$\varphi_t(\omega) = \lim_{h \downarrow 0} \int_0^{\min(t, \zeta)} \frac{1}{h} (E - T_h) m(x_s) ds \quad (1)$$

в смысле сходимости в среднем квадратичном относительно любой меры P_x (здесь E означает единичный оператор). Значения предела $\varphi_t(\omega)$ могут быть выбраны таким образом, что функция $\varphi_t(\omega)$ непрерывна по t при всех ω и при $h \rightarrow 0$

$$M_x \left[\int_0^{\min(t, \zeta)} \frac{1}{h} (E - T_h) m(x_s) ds - \varphi_t(\omega) \right]^2 \rightarrow 0$$

равномерно по x .

Мы будем говорить, что функция $\varphi_t(\omega)$ порождается функцией $m(x)$.

Теорема 2. I. Пусть $m(x)$ обладает свойствами, описанными в теореме 1. Тогда функция φ_t , порожденная функцией $m(x)$, является непрерывным аддитивным функционалом от процесса X , обладающим следующими свойствами:

а) $M_x \varphi_t(\omega) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow 0$ равномерно по x ;

б) $M_x \varphi_\infty(\omega)$ отличается от $m(x)$ на функцию, инвариантную относительно преобразований T_t ***.

II. Обратно, если непрерывный аддитивный функционал φ_t от процесса X удовлетворяет условиям а) и

б₁) $M_x \varphi_\infty < \text{const} < \infty$, то выполняется равенство (1) при

$$m(x) = M_x \varphi_\infty + \bar{m}(x),$$

где $\bar{m}(x)$ — любая функция, инвариантная относительно преобразований T_t .

* Т. е. сумме скачков на полуинтервале $[0, t)$ плюс величина $\varphi_t - \varphi_{t-0}$.

** Хант в (2) называет такие функции экспессивными.

*** Более точно, $M_x \varphi_\infty = m(x) - \lim_{t \rightarrow \infty} T_t m(x)$.

Аналогичные теоремы имеют место также для неоднородных процессов.

Замечание. Если $m(x)$ принадлежит к области определения инфинитезимального оператора A процесса X , то функционал в равенстве (1) есть

$$\varphi_t(\omega) = \int_0^{\min(t, \zeta)} A m(x_s) ds.$$

Назовем процесс X стандартным процессом, если он удовлетворяет следующим требованиям:

H_1 . Процесс X строго марковский.

H_2 . $M_t \supseteq R_{t+0}$, где R_{t+0} — σ -алгебра событий, определяемая следующим образом. Пусть $A \in N_{t+0}$, если для любого $v > t$ $\{A, \zeta > v\} \in N_v$. Тогда $B \in R_{t+0}$, если для любого распределения μ в фазовом пространстве существуют $A_1, A_2 \in N_{t+0}$ такие, что $A_1 \subseteq B \subseteq A_2$ и

$$\int_E P_x(A_1) \mu(dx) = \int_E P_x(A_2) \mu(dx).$$

H_3 . Процесс X непрерывен справа.

H_4 . Если τ_n ($n = 1, 2, \dots$) — величины, не зависящие от будущего, и $\tau_n \uparrow \tau$ при $n \rightarrow \infty$, то

$$\lim_{n \rightarrow \infty} x(\tau_n, \omega) = x(\tau, \omega) \quad (P_x\text{-почти наверное для } \{\tau < \zeta\})^*.$$

Процессы, удовлетворяющие аналогичным условиям, изучались Хантом⁽²⁾. Так как $\varphi_t(\omega)$ не убывает по t , то при каждом ω функции $\varphi_t(\omega)$ соответствует некоторая мера на полупрямой. Интеграл Лебега от функции $f(t)$ по этой мере мы обозначим $\int_0^\infty f(t) d\varphi_t(\omega)$. Если $M_x \varphi_t < \infty$, то функция множества

$$U_x(\Gamma) = M_x \int_0^\infty \chi_\Gamma(x_t) d\varphi_t$$

является конечной мерой в фазовом пространстве (E, \mathfrak{B}) .

Обозначим

$$Sf(x) = \int_E f(y) U_x(dy) = M_x \int_0^\infty f(x_t) d\varphi_t(\omega).$$

Теорема 3. Пусть $X = (x_t, \zeta, M_t, P_x, \theta_t)$ — стандартный процесс, обладающий свойством

$$M_x \zeta(\omega) < \text{const} < \infty;$$

φ_t — непрерывный аддитивный функционал от него, причем функция $m(x) = M_x \varphi_\infty$ конечна при всех x , и \tilde{X} — подпроцесс процесса X , соответствующий функционалу φ_t . Пусть инфинитезимальные операторы (см. (3)) процессов X и \tilde{X} — соответственно A и \tilde{A} . Тогда

$$\tilde{A} = A(E + S),$$

где E — единичный оператор, причем для $F(x)$, принадлежащих области определения $D_{\tilde{A}}$ оператора \tilde{A} ,

$$SF(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \sum_{k=0}^{\infty} T_{kh} [F(x)(E - T_h)m(x)].$$

* Все эти условия выполняются, например, при следующих предположениях: процесс X задан на полукомпакте (E, C) и система измеримых множеств \mathfrak{B} совпадает с системой борелевских множеств; процесс стохастически непрерывен, т. е. при $t \rightarrow 0$ $P(t, x, U_x) \rightarrow 1$, где U_x — окрестность точки x ; если $f(x)$ непрерывна и стремится к нулю на бесконечности, то $T_t f(x)$ при любом $t \geq 0$ обладает теми же свойствами. Это утверждение легко следует из результатов статьи (7).

Следствие 1. При условиях теоремы функционал φ_t полностью определяется функцией $m(x) = M_x \varphi_{\infty}^{\min(t, \zeta)}$.

Следствие 2. Если $\varphi_t(\omega) = \int_0^{\min(t, \zeta)} V(x_s) ds$, где $V(x)$ — непрерывная ограниченная функция, и $F(x) \in D_{\tilde{A}}$, то $ASF(x) = -V(x)F(x)$, и $\tilde{A} = A - V$, где под A и \tilde{A} подразумеваются слабые операторы, а под V — оператор умножения на функцию $V(x)$. Этот результат содержится также в работе (6).

§ 2. Теоремы о скачкообразных аддитивных функционалах.

Теорема 4. Пусть X — стандартный процесс, φ_t — непрерывный слева скачкообразный аддитивный функционал и

$$M_\varepsilon = \{x: P_x(\varphi_{+0} = \varepsilon) = 1\} \quad (0 < \varepsilon \leq \infty).$$

Тогда P_x -почти наверное

$$\varphi_t(\omega) = \begin{cases} \sum_{0 < \varepsilon < \infty} \varepsilon \nu_\varepsilon(t, \omega) & \text{при } \nu_\infty = 0, \\ \infty & \text{при } \nu_\infty > 0, \end{cases} \quad (2)$$

где $\nu_\varepsilon(t, \omega)$ — число тех моментов времени $s \in [0, t]$, когда $x_s(\omega) \in M_\varepsilon$, причем $\nu_\varepsilon(t, \omega) \neq 0$ не более чем для счетного числа значений ε .

Заметим, что для стандартного процесса $P_x(\varphi_{+0} = \varepsilon)$ равно 0 или 1 (см. следствие теоремы 5.11 из (1) «закон нуля и единицы»).

Если функционал φ_t непрерывен справа, аналогичную теорему можно сформулировать для следующих процессов. Пусть $Q(\Gamma)$ — инвариантная мера для процесса X (не обязательно конечная), т. е. для любых $t \geq 0$ и $\Gamma \in \mathfrak{B}$

$$\int_E Q(dx) P(t, x, \Gamma) = Q(\Gamma).$$

Если при этом для любых $\Gamma_1, \Gamma_2 \in \mathfrak{B}$

$$\int_{\Gamma_2} P(t, x, \Gamma_1) Q(dx) = \int_{\Gamma_1} P(t, y, \Gamma_2) Q(dy),$$

то процесс X называется обратимым (ср. (4)).

Теорема 5. Если X — непрерывный феллеровский обратимый процесс и φ_t — непрерывный справа скачкообразный аддитивный функционал, то существует система непересекающихся множеств M_ε такая, что выполняется равенство (2).

Кроме того, можно доказать, что для некоторых особенно хороших процессов все аддитивные функционалы имеют скачки только бесконечной величины. К таким процессам относятся многомерный винеровский процесс, а также все одномерные непрерывные строго марковские регулярные (см. (5)) процессы, не имеющие поглощающих границ.

Эта заметка содержит результаты работы, выполненной под руководством Е. Б. Дынкина, которому автор выражает глубокую благодарность.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
Комитета стандартов, мер
и измерительных приборов

Поступило
7 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Б. Дынкин, Основания теории марковских процессов, М.—Л., 1959.
² Н. H u n t, Illinois J. Math., 1, № 1, 44 (1957). ³ Е. Б. Дынкин, Теория вероятностей и ее примен., 1, в. 1, 25 (1956). ⁴ А. N. K o l m o g o r o f f, Math. Ann., 113, 766 (1933).
⁵ Е. Б. Дынкин, Теория вероятностей и ее примен., 4, в. 1 (1959). ⁶ Е. Б. Дынкин, ДАН, 104, № 5 (1955). ⁷ H. B l u m e n t h a l, Trans. Am. Math. Soc., 85, № 1, 52 (1957).

А. И. ВОЛЬПЕРТ

ГРАНИЧНЫЕ ЗАДАЧИ ДЛЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА НА ПЛОСКОСТИ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 8 IV 1959)

Настоящая работа посвящена изучению нормальной разрешимости и выводу формулы для индекса следующей граничной задачи: найти в области D решение u эллиптической системы уравнений

$$\sum_{0 \leq k+l \leq n} A_{kl} \frac{\partial^{k+l} u}{\partial x^k \partial y^l} = f, \quad (1)$$

удовлетворяющее граничным условиям

$$\Lambda_{jl} \equiv \sum_{0 \leq k+l \leq m_j} a_{kl}^{(j)} \frac{\partial^{k+l} u}{\partial x^k \partial y^l} \Big|_{\Gamma} = 0 \quad \left(j = 1, \dots, \frac{pn}{2} \right). \quad (2)$$

Здесь D — конечная односвязная область, ограниченная кривой Γ ; $A_{kl} = A_{kl}(x, y)$ — вещественные квадратные матрицы порядка p , заданные в некоторой области G , непрерывные в смысле Гельдера при $k+l < n$ и имеющие первые непрерывные в смысле Гельдера производные при $k+l = n$; $a_{kl}^{(j)}$ — функциональные строки из p элементов, заданные на Γ и имеющие $(n - m_j - 1)$ -е непрерывные в смысле Гельдера производные по дуговой абсциссе; f — заданный функциональный столбец из p элементов, удовлетворяющий условию Гельдера в $D + \Gamma$; $D + \Gamma \subset G$, Γ — n -кратно гладкая кривая Ляпунова; $m_j < n$. Решение u задачи (1), (2) ищется в классе функциональных столбцов из p элементов, имеющих n -е непрерывные производные в D и $(n-1)$ -е непрерывные производные в $D + \Gamma$, удовлетворяющие условию Гельдера на Γ . Изучение указанной граничной задачи проводится сведением ее к соответствующей задаче для системы первого порядка, к которой применяются методы И. Н. Векуа ^(1, 2), и исследования по фундаментальным матрицам Я. Б. Лопатинского ⁽³⁾. Сведение к системе первого порядка и исследование полученной таким образом граничной задачи проведены в ⁽⁴⁾.

1. Пусть $X(z, \lambda)$ и $\chi(z, \lambda)$ — характеристические матрицы системы (1) и граничных условий (2) соответственно:

$$X(z, \lambda) = \sum_{k+l=n} A_{kl}(z) \lambda^l \quad (z = (x, X)),$$

$$\chi(z, \lambda) = \begin{pmatrix} \sum_{k+l=m_1} a_{kl}^{(1)}(z) \lambda^l (\tau_1 + \lambda \tau_2)^{m-m_1} \\ \dots \dots \dots \sum_{k+l=m_r} a_{kl}^{(r)}(z) \lambda^l (\tau_1 + \lambda \tau_2)^{m-m_r} \end{pmatrix},$$

где (τ_1, τ_2) — касательный вектор к Γ в точке z ; $r = pn/2$; $m = \max_i m_i$.

Предполагается выполненным следующее условие (условие R): ранг матрицы

$$\int_{\gamma} \chi(z, \lambda) X^{-1}(z, \lambda) P(\lambda) d\lambda$$

равен r в каждой точке $z \in \Gamma$. Здесь $P(\lambda) = (E, E\lambda, \dots, E\lambda^{n-1})$, где E — единичная матрица порядка p ; γ — произвольный контур в полуплоскости $\text{Im } \lambda \geq 0$, охватывающий все корни (λ) полинома $\det X(z, \lambda)$, лежащие в этой полуплоскости. Условие указанного вида было получено Я. Б. Лопатинским ⁽⁶⁾ при приведении граничных задач к регулярным интегральным уравнениям.

Теорема 1. *А. Однородная задача (1), (2) (при $f = 0$) имеет конечное число линейно независимых решений.*

В. Существует конечное число непрерывных в $D + \Gamma$ линейно независимых функциональных столбцов v_j ($j = 1, \dots, l$) таких, что для разрешимости задачи (1), (2) необходимо и достаточно, чтобы

$$\iint_D v_j' f dx dy = 0 \quad (j = 1, \dots, l) \quad (3)$$

($'$ здесь и в дальнейшем обозначает транспонирование).

2. Под индексом (κ) задачи (1), (2) понимается число $\kappa = k - l$, где k — число линейно независимых решений однородной задачи (при $f = 0$), а l — число, указанное в (3). Формулы для индекса (κ) здесь приводятся в предположении, что дефектное число (d) граничных операторов равно нулю (как, например, в случае граничных операторов первой краевой задачи). Точнее, предполагается, что для любых заданных на Γ достаточно гладких функций g_j найдется функциональный столбец u , имеющий в $D + \Gamma$ непрерывные производные до порядка $n - 1$, такой, что $\Lambda_j u = g_j$ ($j = 1, \dots, r$). Это предположение сделано для простоты: формулы для индекса получены без этого предположения, они отличаются от приводимых здесь формул слагаемым d . Очевидно, $\chi(z, \lambda)$ есть полиномиальная матрица относительно λ степени m :

$$\chi(z, \lambda) = \sum_{k=0}^m a_k(z) \lambda^k = \sum_{k=0}^{n-1} a_k(z) \lambda^k = B(z) P'(\lambda),$$

где a_k ($k = 0, \dots, n - 1$) — матрица размеров $r \times p$, $a_k = 0$ при $k > m$,

$$B(z) = (a_0(z), \dots, a_{n-1}(z)). \quad (4)$$

Для матриц $B(z)$ и

$$A(z) = \int_{\gamma} P'(\lambda) X^{-1}(z, \lambda) P(\lambda) d\lambda, \quad (5)$$

выполнены все условия, при которых определена явно вычисляемая величина $\text{ind } A_B$ (см. ⁽⁶⁾). В частности, матрица $A(z)$ имеет ранг $r = pn/2$ при всех $z \in D + \Gamma$. Доказана следующая теорема:

Теорема 2. *Индекс (κ) задачи (1), (2) вычисляется по формуле*

$$\kappa = -2 \text{ind } A_B + pn \left(m + 1 - \frac{n}{2} \right), \quad (6)$$

где A и B — матрицы, заданные равенствами (5) и (4) соответственно.

Следствие. Пусть матрица $A(z)$ имеет единый для всей области $D + \Gamma$ ранговый минор. Тогда

$$\kappa = -\frac{1}{\pi} [\arg \det (B\hat{A})]_{\Gamma} + pn \left(m + 1 - \frac{n}{2} \right), \quad (7)$$

где $A(\hat{z})$ — матрица размером $pn \times r$, составленная из столбцов матрицы $A(z)$, содержащих этот минор; $[\]_\Gamma$ обозначает приращение функции, стоящей в скобках, при однократном обходе Γ в положительном направлении.

В частности, формула (7) применима в случае, когда коэффициенты при старших производных в (1) постоянные.

Пусть n — четное число, $s = \frac{n}{2} - 1$, $Q(\lambda) = (E, \dots, E\lambda^s)$, $v(z) = \det \int_\gamma \chi(z, \lambda) X^{-1}(z, \lambda) Q(\lambda) d\lambda$. Доказано, что условие

$$v(z) \neq 0 \quad (z \in \Gamma) \quad (8)$$

выполняется тогда и только тогда, когда одновременно выполняется условие R и условие (3) в (6). Из теоремы 2 и результатов, полученных в (6), следует:

Теорема 3. При выполнении условия (8) индекс (κ) задачи (1), (2) выражается через индекс (κ_0) первой краевой задачи для системы (1) по формуле

$$\kappa = \kappa_0 - \frac{1}{\pi} [\arg v]_\Gamma + pn \left(m + 1 - \frac{n}{2} \right).$$

В случае, когда система (1) сильно эллиптическая,

$$\kappa = -\frac{1}{\pi} [\arg v]_\Gamma + pn \left(m + 1 - \frac{n}{2} \right).$$

3. Старшие члены системы первого порядка, к которой сводится, как указано выше, система (1), имеют вид $A_0(z)v_x - v_y$. Полученная система приводится к виду, указанному в (4). Для этого строится достаточно гладкая обратимая в $D + \Gamma$ матрица $K = (\bar{K}_0, K_0)$ такая, что $K^{-1}A_0K$ — квазидиагональная матрица, у которой один диагональный блок имеет собственные значения в верхней, а другой — в нижней полуплоскости. Доказано, что в силу эллиптичности системы (1) построение такой матрицы K возможно. В частности, речь может идти о приведении матрицы $A_0(z)$ к треугольной форме в случае, когда такое приведение возможно. Условие, при котором имеют место теоремы 3 и 4 в (4), принимает вид $\det(B_0(z)K_0(z)) \neq 0$ ($z \in \Gamma$), где $B_0 = (a_{n-1}, \dots, a_0)$. Оказывается, что это условие эквивалентно условию R . Формула для индекса (κ) задачи (1), (2) получается в виде

$$\kappa = \frac{1}{\pi} [\arg \det(B_0K_0)]_\Gamma + pn \left(m + 1 - \frac{n}{2} \right). \quad (9)$$

В частности, индекс первой краевой задачи вычисляется по формуле $\kappa = \frac{1}{\pi} [\arg \det K_1]_\Gamma$, где K_1 — матрица, составленная из последних r строк матрицы K_0 . Формула (6) следует из (9).

Львовский лесотехнический
институт

Поступило
24 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Векуа, Новые методы решения эллиптических уравнений, М.—Л., 1948.
² И. Н. Векуа, Матем. сборн., **31**, № 2, 217 (1952). ³ Я. Б. Лопатинский, Укр. матем. журн., **3**, № 3, 290 (1951). ⁴ А. И. Вольперт, ДАН, **114**, № 3, 462 (1957). ⁵ Я. Б. Лопатинский, Укр. матем. журн., **5**, № 2, 123 (1953). ⁶ А. И. Вольперт, ДАН, **127**, № 3 (1959).

В. И. ЛЕБЕДЕВ

МЕТОД СЕТОК ПРИ ВТОРОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧЕ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 11 IV 1959)

В заметке (4) автором был указан метод приближенного решения двумерной задачи Неймана для уравнения Лапласа. Идея этого метода заключалась в том, что методом сеток решалась задача Дирихле для сопряженной функции с простым переносом граничных значений в граничные узлы сетки и затем по приближенным значениям сопряженной функции строилось приближенное решение задачи Неймана. При этом: 1) разностные операторы получались довольно простыми; 2) система разностных уравнений была разрешима; 3) естественно учитывались осциллирующие свойства нормальной производной искомой функции, заданной на границе. В настоящей заметке мы применим тот же метод для уравнения Пуассона; в граничных узлах сетки применим линейную и квадратичную интерполяцию граничных значений сопряженной функции, что дает большую точность за счет некоторого усложнения вида приграничных разностных операторов; в заключении сделаем краткие замечания о третьей краевой задаче.

Итак, пусть функция $u(x_1, x_2) \in C^{(1)}(A)$ (1) является решением в односвязной звездного типа области Ω уравнения

$$\Delta u = -\operatorname{div} \mathbf{f}, \quad (1)$$

удовлетворяющим на границе S области Ω краевому условию

$$\left. \frac{\partial u}{\partial n} \right|_S = \varphi; \quad (2)$$

здесь \mathbf{n} — внешняя нормаль; $\mathbf{f} = (f_1, f_2)$ и $\int_S (\varphi + f_n) dS = 0$; f_n — нормальная составляющая на S вектора \mathbf{f} .

Построим на $\overline{\Omega}$ функцию $v(x_1, x_2)$, удовлетворяющую уравнениям

$$\frac{\partial u}{\partial x_1} + f_1 = \frac{\partial v}{\partial x_2}, \quad \frac{\partial u}{\partial x_2} + f_2 = -\frac{\partial v}{\partial x_1}, \quad (3)$$

тогда

$$\left. \frac{\partial u}{\partial n} + f_n \right|_S = \left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_S, \quad v(s) = v(s_0) + \int_{s_0}^s (\varphi + f_n) dS, \quad (4)$$

где ∂/ds — производная по касательной к границе S в направлении левого обхода контура; dS — элемент длины границы S ; $\Delta v = \partial^2 f_1 / \partial x_2^2 - \partial^2 f_2 / \partial x_1^2$.

Теперь применим построения работ (2-4). Для этого разобьем плоскость (x_1, x_2) прямыми $x_i = k_i h$, $i = 1, 2$, где k_i — целые числа, на квадраты $\Omega_{k_1 k_2}$,

координаты точек которых определяются неравенствами $k_i h \leq x_i \leq (k_i + 1)h$, $i = 1, 2$. Обозначим через Ω_h область, составленную из квадратов $\Omega_{k_1 k_2}$, принадлежащих $\bar{\Omega}$ и имеющих общую сторону с внутренними квадратами $\Omega_{k_1 k_2}$. Из множества вершин этих квадратов, как обычно, выделим множество внутренних точек Ω_{2h} и множество граничных точек S_{2h} ; аналогично из множества центров квадратов, окружающих точки множества Ω_{2h} , выделяем множество внутренних точек Ω'_{2h} и множество граничных точек S'_{2h} (пусть это будет множество точек s_k , перенумерованных подряд номерами $1, 2, \dots$; мы поставим им в соответствие точки s_k на границе S); множество точек, образующих середины сторон квадратов из Ω_h , обозначим через Ω_{1h} .

Заменяем систему (3) разностными уравнениями:

$$u_{x_1} + f_1 = v_{x_2}, \quad u_{x_2} + f_2 = -v_{x_1}. \quad (5)$$

Здесь производные, входящие в систему (3), заменены центральными разностями, а функции u, v, f_1, f_2 определены на следующих множествах: u на $\Omega_{2h} + S_{2h}$; v на $\Omega'_{2h} + S'_{2h}$; f_1, f_2 на Ω_{1h} . Тогда

$$\Delta_h u = -\operatorname{div}_h f, \quad \Delta_h v = f_{1x_2} - f_{2x_1}$$

соответственно на Ω_{2h} и Ω'_{2h} .

Для функции v мы имеем разностную задачу Дирихле с граничными условиями (4); делая простой перенос граничных значений функции v в граничные углы S'_{2h} и пользуясь равенствами (5), заданными для граничных точек, получаем приграничные разностные операторы для функции u . Например, в обозначениях работы (4), для точек 1-го типа, если $x_0 = (x_1, x_2)$, $x_1 = (x_1 - h, x_2)$,

$$h^{-1}(u(x_0) - u(x_1)) + f_1 = \phi_k, \quad (6)$$

где $\phi_k = h^{-1} \int_{s_{k-1}}^{s_k} (\varphi + f_n) dS$; для точек 2-го типа, если $x_0 = (x_1, x_2)$, $x_1 = (x_1 - h, x_2)$, $x_2 = (x_1, x_2 - h)$,

$$h^{-1}(2u(x_0) - u(x_1) - u(x_2)) + f_1 + f_2 = \phi_k. \quad (7)$$

Рассмотрим теперь вид приграничных разностных операторов для функции u , если значения функции v на S'_{2h} линейно или квадратично интерполируются, причем мы ограничиваемся интерполяцией только параллельно осям координат. Тогда можно обойтись четырьмя различными комбинациями интерполяции функции v в двух соседних граничных узлах; мы разберем по одному случаю для каждой комбинации, в остальных случаях вид приграничных операторов для функции u находится аналогично.

Рассмотрим случай линейной интерполяции. Пусть точки 1, 3, 5 находятся на одной прямой, причем точка 1 (или s_k) лежит на границе S , точка 3 $\in S'_{2h}$, 5 — внутренняя точка на расстоянии h от точки 3; аналогичным считаем расположение точек второй тройки: 2 (или s_{k-1}) 4, 6 ($1, 2 \in S$; 3, 4 $\in S'_{2h}$; 7, 8 $\in \Omega'_{2h}$). Расстояние между точками 1 и 3 пусть будет $\xi_1 h$, а между 2 и 4 $\xi_2 h$, тогда

$$v_3 = v_1 - \xi_1(v_3 - v_5), \quad v_4 = v_2 - \xi_2(v_4 - v_6). \quad (8)$$

В дальнейшем за единицу длины примем шаг h .

1) Пусть координаты точек 1, 3, 5 будут $(\xi_1, 1/2)$, $(0, 1/2)$, $(-1, 1/2)$, а точек 2, 4, 6 $(\xi_2 - 1/2)$, $(0, -1/2)$, $(-1, -1/2)$. Тогда, подставляя выра-

жение для v_{x_1} из (5) в (8), получим

$$\begin{aligned} v_3 &= v_1 + \xi_1 h(u_{x_2}(-1/2, 1/2) + f_2(-1/2, 1/2)), \\ v_4 &= v_2 + \xi_2 h(u_{x_2}(-1/2, -1/2) + f_2(-1/2, -1/2)). \end{aligned}$$

Беря разность $v_3 - v_4$, получим, пользуясь (5), что

$$\begin{aligned} l_1(u) &= u_{x_1}(0, 0) - \xi_1 u_{x_2}(-1/2, 1/2) + \xi_2 u_{x_2}(-1/2, -1/2) = \\ &= \psi_k - f_1(0, 0) + \xi_1 f_2(-1/2, 1/2) - \xi_2 f_2(-1/2, 1/2). \end{aligned} \quad (9)$$

2) Пусть координаты точек 1, 3, 5 будут $(-1/2, 1/2 + \xi_1)$, $(-1/2, 1/2)$, $(-1/2, -1/2)$, а точек 2, 4, 6 $(1/2 + \xi_2, -1/2)$, $(1/2, -1/2)$, $(-1/2, -1/2)$. Тогда из (5) и (8) аналогично получаем

$$\begin{aligned} l_2(u) &= (1 + \xi_1) u_{x_1}(-1/2, 0) + (1 + \xi_2) u_{x_2}(0, -1/2) = \\ &= \psi_k - (1 + \xi_1) f_1(-1/2, 0) - (1 + \xi_2) f_2(0, -1/2). \end{aligned} \quad (10)$$

3) Пусть координаты точек 1, 3, 5 будут $(\xi_1, 1/2)$, $(0, 1/2)$, $(-1, 1/2)$, а точек 2, 4, 6 $(1 + \xi_2, -1/2)$, $(1, -1/2)$, $(0, -1/2)$. Тогда из (5) и (8) получим

$$\begin{aligned} l_3(u) &= u_{x_1}(0, 0) + (1 + \xi_2) u_{x_2}(1/2, -1/2) - \xi_1 u_{x_2}(-1/2, 1/2) = \\ &= \psi_k - f_1(0, 0) - (1 + \xi_2) f_2(1/2, -1/2) + \xi_1 f_2(-1/2, 1/2). \end{aligned} \quad (11)$$

4) Пусть координаты точек 1, 3, 5 будут $(\xi_1, 1)$, $(0, 1)$, $(-1, 1)$, а точек 2, 4, 6 $(1, \xi_2)$, $(1, 0)$, $(1, -1)$. Тогда получим

$$\begin{aligned} l_4(u) &= u_{x_1}(0, 1/2) + u_{x_2}(1/2, 0) - \xi_2 u_{x_1}(1, 1/2) - \xi_1 u_{x_2}(-1/2, 1) = \\ &= \psi_k - f_1(0, 1/2) - f_2(1/2, 0) + \xi_2 f_1(1, 1/2) + \xi_1 f_2(-1/2, 1). \end{aligned} \quad (12)$$

Аналогично можно вывести формулы приграничных разностных операторов для функции u при квадратичной интерполяции. Для простоты положим $f_1 = f_2 \equiv 0$ и $a_i = \frac{\xi_i(1 + \xi_i)}{2}$, $i = 1, 2$. Тогда для 1), 2), 3) и 4) получим следующие формулы:

$$\begin{aligned} 1) \quad l'_1(u) &= l_1(u) - h[a_1 u_{x_1 x_2}(-1, 1/2) - a_2 u_{x_1 x_2}(-1, -1/2)] = \psi_k, \\ 2) \quad l'_2(u) &= l_2(u) + (a_1 - a_2) h u_{x_1 x_2}(-1/2, -1/2) = \psi_k, \\ 3) \quad l'_3(u) &= l_3(u) - h[a_1 u_{x_1 x_2}(-1, 1/2) - a_2 u_{x_1 x_2}(0, -1/2)] = \psi_k, \\ 4) \quad l'_4(u) &= l_4(u) - h[a_1 u_{x_1 x_2}(-1, 1) + a_2 u_{x_1 x_2}(1, -1)] = \psi_k. \end{aligned}$$

Легко убедиться, что для всех полученных выше систем разностных уравнений выполнено необходимое и достаточное условие разрешимости (4).

В заключение кратко остановимся на разностной аппроксимации третьей краевой задачи. Пусть решение уравнения (1) удовлетворяет на границе S условию:

$$\frac{\partial u}{\partial n} + au = \varphi. \quad (13)$$

Тогда функции u и v связаны на границе S соотношением

$$v(s_k) - v(s_{k-1}) = \int_{s_{k-1}}^{s_k} (\varphi + f_n - au) dS.$$

Пользуясь этим соотношением, применяя квадратурные формулы к интегралу от au , а также применяя тот или иной вид интерполяции для граничных значений функций u и v , получаем разностную аппроксимацию условия (13).

Для простоты проиллюстрируем это на таком случае: простой перенос граничных значений функций u и v в граничные узлы сетки и замена интеграла от au на произведение $au\Delta s_k$. Тогда для граничных точек 1-го типа в предположениях примера (6) имеем

$$(u(x_0) - u(x_1)) + \Delta s_k au(x_0) = \int_{s_{k-1}}^{s_k} (\varphi + f_n) dS - hf_1,$$

а для граничных точек 2-го типа в предположениях примера (7) имеем

$$(2u(x_0) - u(x_1) - u(x_2)) + \Delta s_k au(x_0) = \int_{s_{k-1}}^{s_k} (\varphi + f_n) dS - hf_1 - hf_2.$$

Поступило
10 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Гюнтер, Теория потенциала и ее применения к основным задачам математической физики, 1953. ² В. И. Лебедев, ДАН, 113, № 6 (1957). ³ В. И. Лебедев, Изв. АН СССР, сер. матем., 22, 717 (1958). ⁴ В. И. Лебедев, ДАН, 126, № 3 (1959).

К. А. МИХАЙЛОВА

ПРОБЛЕМА ВХОЖДЕНИЯ ДЛЯ СВОБОДНЫХ ПРОИЗВЕДЕНИЙ ГРУПП

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 24 IV 1959)

Сильной проблемой вхождения (или проблемой вхождения) для группы называется следующая проблема: требуется построить алгоритм, позволяющий для всякого слова группы и для всякой подгруппы, порожденной конечным числом слов группы, устанавливать, принадлежит или не принадлежит слово подгруппе.

Слабой проблемой вхождения для групп называется следующая проблема: доказать невозможность подгруппы, порожденной конечным числом образующих, для которой невозможен алгоритм, позволяющий устанавливать для всякого слова группы, принадлежит ли оно подгруппе.

Относительно разрешимости проблемы вхождения для некоторых классов групп известно:

- 1) для свободных групп проблема вхождения разрешима ⁽¹⁾;
- 2) для прямых произведений групп проблема вхождения неразрешима ⁽²⁾;
- 3) для некоторых классов прямых произведений групп проблема вхождения разрешима ⁽²⁾;
- 4) для нильпотентных групп проблема вхождения разрешима ⁽³⁾.

В настоящей заметке будет приведена схема доказательства следующей теоремы.

Т е о р е м а. В свободном произведении двух групп, в каждой из которых разрешима сильная (слабая) проблема вхождения, разрешима сильная (слабая) проблема вхождения.

Будет приведена схема доказательства разрешимости сильной проблемы вхождения. Доказательство разрешимости слабой проблемы вхождения проводится аналогично.

Пусть \mathcal{A} и \mathcal{B} — конечно-определенные группы с разрешимой проблемой вхождения каждая. Образующие группы \mathcal{A} обозначим через a_1, \dots, a_n , а группы \mathcal{B} через b_1, \dots, b_m . Всякий раз, указывая образующие группы, будем считать, что среди них содержатся и обратные им.

Обозначим через G подгруппу свободного произведения групп \mathcal{A} и \mathcal{B} группы $\mathcal{A} * \mathcal{B}$, порожденную как образующими словами C_1, \dots, C_l , принадлежащими свободному произведению $\mathcal{A} * \mathcal{B}$. Очевидно, что

$$C_i = L_{i,1}M_{i,1} \dots L_{i,s_i}M_{i,s_i} \quad (i = 1, \dots, l),$$

где $L_{i,j}$ и $M_{i,j}$ ($j = 1, \dots, l$) принадлежат соответственно группам \mathcal{A} и \mathcal{B} и не равны единице, кроме, быть может, крайних.

Рассмотрим слово

$$C_{g_1}C_{g_2} \dots C_{g_p} \dots C_{g_q} \dots C_{g_n},$$

$g_i = 1, \dots, l$; i принимает значения от 1 до n .

Пусть

$$C_{g_p} \equiv C'_{g_p} C''_{g_p}, \quad C_{g_q} \equiv C''_{g_q} C'_{g_q},$$

где C_{g_p} и C_{g_q} разбиваются на две части так, что никакие слова $L_{g_p, i}$, $M_{g_p, i}$, $L_{g_q, j}$ или $M_{g_q, j}$ на части не разбиваются, и при этом

$$C''_{g_p} C_{g_{p+1}} \dots C_{g_{q-1}} C''_{g_q} = 1.$$

Тогда возможны два случая: а) $q - p > 2$; б) $q - p \leq 2$.

Определение 1. Назовем слово $C''_{g_p} \dots C''_{g_q} = 1$ единицей, причем, в случае а) короткой единицей, в случае б) длинной и в случае $q - p \leq 3$ почти короткой.

Определение 2. Будем называть цепочкой всякое слово вида $C_{g_p} \dots C_{g_q}$, где $q \geq p$, если оно не содержит правильных подслов того же вида, равных единице.

Определение 3. Пусть $C_{g_p} \dots C_{g_q}$ — цепочка. Тогда: 1) при $q = p$ и $C_{g_p} \equiv ABC$, где B — слово вида $L_{i, j}(M_{i, j})$, не равное единице, слово A назовем началом, слово C — концом цепочки; 2) при $q > p$ и $C_{g_p} \equiv ABC$, где B — слово вида $L_{i, j}(M_{i, j})$, не равное единице, C входит в некоторую единицу, но B в нее не входит, A назовем началом цепочки; если же $C_{g_q} \equiv DEF$, где E — слово вида $L_{i, j}(M_{i, j})$ и D входит в некоторую единицу, в которую E не входит, то F назовем концом цепочки.

Определение 4. Будем называть однотипной или типа L (соответственно типа M) цепочку, если в ней существует такая система попарно не пересекающихся попарно не смежных почти коротких единиц, что: 1) система не содержит единиц, содержащих самое левое и самое правое слова C_j цепочки; 2) при удалении этой системы и соответствующих ей начала и конца цепочки получается слово, принадлежащее группе \mathfrak{U} (или группе \mathfrak{B}), а также всякую цепочку, состоящую из одного C_j и содержащую хотя бы одно слово вида $L(M)$.

Определение 5. Входом и выходом однотипной цепочки будем называть ее подслова, удовлетворяющие определению 3 и соответствующие системе единиц, фигурирующей в определении 4, а также слова, полученные умножением этих подслов, начала слева и конца справа на произвольные слова из числа образующих.

Определение 6. Однотипную цепочку назовем циклом, если у нее существует пара взаимно обратных входа и выхода.

Определение 7. Слово, получающееся в результате отбрасывания у однотипной цепочки входа и выхода, а также системы единиц, фигурирующих в определении 4, назовем ядром цепочки.

Лемма 1. Совокупность всех ядер циклов типа $L(M)$ с выходом B составляет подгруппу $\mathfrak{U}_B(\mathfrak{B}_B)$ группы $\mathfrak{U}(\mathfrak{B})$, порожденную конечным числом слов группы \mathfrak{U} , причем может быть указан алгоритм для построения порождающих слов.

Доказательство опускаем.

Так как в группе $\mathfrak{U}(\mathfrak{B})$ разрешима проблема вхождения, то для слов этой группы можно распознавать принадлежность их группе $\mathfrak{U}_B(\mathfrak{B}_B)$.

Рассмотрим однотипные цепочки, не являющиеся циклами, с фиксированными входом и выходом. Обозначим совокупность ядер таких цепочек типа $L(M)$ через $\overline{\mathfrak{U}_{B_1 B_2}}(\overline{\mathfrak{B}_{B_1 B_2}})$, где B_1 — вход, а B_2 — выход цепочки.

Лемма 2. Может быть построен алгоритм, позволяющий для каждого слова группы $\mathfrak{U}(\mathfrak{B})$ устанавливать, принадлежит ли оно совокупности $\overline{\mathfrak{U}_{B_1 B_2}}(\overline{\mathfrak{B}_{B_1 B_2}})$ или нет.

Доказательство опускаем.

Определение 8. Будем говорить, что слово X обладает свойством $A^{(C_1, \dots, C_l)}$, если слово X имеет разложение в образующих C_1, \dots, C_l подгруппы G такое, что в нем либо нет единиц, либо существует система коротких попарно не пересекающихся попарно не смежных единиц, вычеркивание которых влечет исчезновение всех единиц.

Леммы 1 и 2 позволяют доказать следующую лемму:

Лемма 3. Можно построить алгоритм, разрешающий следующую дизъюнкцию:

$X \in G \vee X$ не обладает свойством $A^{(C_1, \dots, C_l)}$, где X произвольное слово свободного произведения групп \mathfrak{A} и \mathfrak{B} .

Доказательство опускаем.

С помощью леммы 3 доказывается:

Лемма 4. Для подгруппы свободного произведения $\mathfrak{A} * \mathfrak{B}$ с образующими C_1, \dots, C_l можно указать такие образующие D_1, \dots, D_s , что всякое слово X , принадлежащее подгруппе G , обладает свойством $A^{(D_1, \dots, D_s)}$.

Образующие D_1, \dots, D_s строятся следующим образом: в качестве первых образующих берутся слова C_1, \dots, C_l .

Пусть $C_i \equiv C'_i C''_i$ для любого i , где разбиение на C'_i и C''_i таково, что никакое слово вида $L_{i,j}$ или $M_{i,j}$ при этом на части не разбивается. Составляем слова вида $C_i'^{-1} C_j'^{-1}$ для всевозможных i и j всевозможных разбиений. Применяем к каждому из них алгоритм леммы 3, выделяя среди них такие слова, которые принадлежат подгруппе G , и приписываем их вслед за C_1, \dots, C_l ; получим G_{l+1}, \dots, C_{l_1} (среди них окажутся, в частности, те, которые обладают свойством $A^{(C_1, \dots, C_l)}$).

Далее применяем к оставшимся словам алгоритм, разрешающий дизъюнкцию: $X \in G \vee X$ не обладает свойством $A^{(C_1, \dots, C_l, C_{l+1}, \dots, C_{l_1})}$,

выделяя и выписывая те из них, которые принадлежат подгруппе G . Процесс заканчивается, когда среди оставшихся слов вида $C_i'^{-1} C_j'^{-1}$ не окажется таких, принадлежность которых к подгруппе G устанавливается по алгоритму леммы 3, разрешающему дизъюнкцию: $X \in G \vee X$ не обладает свойством $A^{(C_1, \dots, C_{l_k})}$, где C_1, \dots, C_{l_k} — выписанные ранее слова, они же будут образующими D_1, \dots, D_s . Процесс обязательно закончится в силу того, что множество слов вида $C_i'^{-1} C_j'^{-1}$ конечно.

Доказательство леммы опускаем.

Теперь построим алгоритм, распознающий принадлежность слова X свободного произведения $\mathfrak{A} * \mathfrak{B}$ подгруппе G . Сначала находим образующие D_1, \dots, D_s подгруппы G способом, указанным в лемме 4; после этого применяем к слову X алгоритм леммы 3, разрешающий дизъюнкцию: $X \in G \vee X$ не обладают свойством $A^{(D_1, \dots, D_s)}$.

Так как слово X , принадлежащее подгруппе G , обладает свойством $A^{(D_1, \dots, D_s)}$, этот же алгоритм разрешает дизъюнкцию: $X \in G \vee X \notin G$ для всякого слова свободного произведения

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Nielsen, Math. Scand., 3, № 1, 31 (1955). ² К. А. Михайлова, ДАН, 119, № 6 (1958). ³ А. И. Мальцев, Усп. матем. наук, 13, 3, 237 (1958).

Член-корреспондент АН СССР П. С. НОВИКОВ

О ПЕРИОДИЧЕСКИХ ГРУППАХ

Мы рассматриваем группы с конечным числом образующих, определенные тождеством $X^n = 1$, где X — произвольный элемент группы, n — натуральное число.

Эти группы обычно называются свободными периодическими. Число n назовем показателем периодичности.

Теорема. Всякая свободная периодическая группа с показателем периодичности, не меньшим 72, бесконечна.

Обозначим через \mathfrak{A}_n периодическую группу с показателем периодичности n и с некоторым конечным числом образующих. Число n мы будем предполагать во всех дальнейших рассуждениях фиксированным и не меньшим чем 72. Число образующих группы \mathfrak{A}_n больше или равно 2 и также фиксировано. Пусть \mathfrak{A} — свободная группа с тем же числом образующих, что и группа \mathfrak{A}_n .

Все дальнейшие определения и построения относятся главным образом к группе \mathfrak{A} ; в иных случаях мы будем делать соответствующие оговорки. Единичный элемент группы \mathfrak{A} мы будем обозначать через 1.

В основе доказательства приведенной выше теоремы о бесконечности периодических групп с показателем ≥ 72 лежит понятие Ω_q -преобразования.

Мы будем рассматривать Ω_q -преобразования двух типов: круговые и линейные.

Определение круговых Ω_q -преобразований. Пусть q — натуральное число, удовлетворяющее неравенству $6q \leq n$. Назовем круговым Ω_q -преобразованием, во-первых, переход от слова вида AX^tB к слову $AX^{t-n}B$, где $q \leq t \leq n - q$, и во-вторых, циклические перестановки слов.

Определение линейного Ω_q -преобразования. Назовем линейным Ω_q -преобразованием переход от слова AX^tB к слову $AB^{t-n}B$, где $q \leq t \leq n - q$. В случае, когда либо A либо B пустое, линейным Ω_q -преобразованием называется тот же переход при более слабых условиях: $q/2 \leq t \leq n - q$. В дальнейшем мы будем предполагать, что $q \geq 12$.

Определение периодического и условно периодического слова. Периодическим словом назовем слово вида X^t , где t — некоторое натуральное число; X будем называть периодом слова X^t , а t — его показателем. Назовем условно-периодическим словом произведение $X_1 X_2 \dots X_t$, если каждое X_i линейными Ω_q -преобразованиями можно перевести в слово вида $u_i X v_i$ так, что $v_i u_{i+1} = 1$ для $i = 1, 2, \dots, n - 1$ и $v_t u_1 = 1$.

Назовем слова X_i условными периодами слова X_1, \dots, X_t , а число t — показателем этого слова,

Если слово A имеет вид $A_1 A_2$, где A_1 и A_2 — непустые слова, то A_1 и A_2 будем называть отрезками слова A .

Определение приведенного слова. Слово A называется приведенным, если оно не сократимо и не содержит никакого отрезка, приводимого круговыми Ω_q -преобразованиями к слову, равному 1, и никакого отрезка, равного условно периодическому слову с показателем, большим чем $n - q$.

Теорема 1. Каждое слово X группы \mathfrak{A} можно круговыми Ω_q -преобразованиями перевести в приведенное слово.

Это последнее мы будем называть приведенной формой слова X . Пусть R_x — класс приведенных форм слова X .

Теорема 2. Если хотя бы одно слово, содержащееся в R_x , не равно 1, то и каждое не равно 1.

Определение основного условно-периодического слова. Условно-периодическое слово $X_1 X_2 \dots X_t$ назовем основным, если каждый условный период X_i является непустым приведенным словом и t — наибольший из возможных показателей этого слова.

Пусть $X_1 X_2 \dots X_t$ и $Y_1 Y_2 \dots Y_t$ — основные условно-периодические слова с одинаковым показателем. Назовем их эквивалентными, если существуют такие слова $u_1, v_1, u_2, v_2, \dots, u_t, v_t$, что $u_i Y_i v_i \in R_{v_i}$ и $u_i v_{i+1} = 1, u_t v_t = 1$.

Введенное отношение эквивалентности рефлексивно, симметрично и транзитивно.

Обозначим через $L_{X_1 \dots X_t}$, где $X_1 \dots X_t$ — основное условно-периодическое слово, класс основных условно-периодических слов, эквивалентных слову $X_1 \dots X_t$.

Теорема 3. Если A — основное условно-периодическое слово, то A^{-1} также условно-периодическое слово с тем же показателем.

Теорема 4. Если AB — основное условно-периодическое слово, то BA также основное условно-периодическое слово.

Теорема 5. Каждое условно-периодическое слово $X_1 \dots X_t$ содержит периодическое слово с показателем, не меньшим чем $\min [t, q/2]$.

Это утверждение прямо вытекает из определения условно-периодического слова. Если в слове $X_1 \dots X_t$ все слова X_i различны, то его можно перевести в периодическое слово X^t так, что каждое X_i переводится в $u_i X v_i$ линейными Ω_q -преобразованиями. Но в таком случае хотя бы одно слово X_i должно содержать условно-периодическое слово с показателем, не меньшим чем $q/2$.

Из последней теоремы вытекает, что основное условно-периодическое слово с показателем t также содержит хотя бы одно периодическое слово с показателем, не меньшим чем $\min [t, q/2]$.

Теорема 6. Пусть A и B — основные условно-периодические слова с одинаковым показателем, не меньшим q , причем A имеет вид $A_1 C$, а B имеет вид $C B_1$. Если C содержит не менее четырех условных периодов слова A и не менее четырех условных периодов слова B , то классы L_A и L_B совпадают.

Теорема 7. Пусть A и B — основные условно-периодические слова с показателями, не меньшими q , и классы L_A и L_B различны. Если слово A имеет вид $A_1 C$, а слово B имеет вид $C^{-1} B_1$ и C^{-1} содержит не менее q условных периодов слова B , то приведенная форма слова $A_1 B_1$ принадлежит классу L_A .

Две последние теоремы связаны с тем, что все основные условно-периодические слова с показателями, не меньшими чем q , могут быть частично упорядочены следующим образом: будем говорить, что основное условно-периодическое слово B предшествует основному условно-периодическому слову A , если классы L_A и L_B различны, слово A имеет вид $A_1 C A_2$, а слово B имеет вид $B_1 C B_2$, где C содержит не менее q условных периодов слова B .

Заметим, что условно-периодическое слово с показателем n равно 1

в группе \mathfrak{U}_n . Так как все периодические слова с показателем n также являются условно-периодическими, то совокупность всех равенств $X_1 \dots X_n = 1$, где $X_1 \dots X_n$ — произвольное условно-периодическое слово образует систему определяющих соотношений для группы \mathfrak{U}_n . Можно, однако, доказать более сильное утверждение.

Теорема 8. *Совокупность всех равенств вида $X_1 \dots X_n = 1$, где $X_1 \dots X_n$ — произвольное основное условно-периодическое слово, является системой определяющих соотношений группы \mathfrak{U}_n .*

Всякое равное единице слово какой-либо группы, заданной определяющими соотношениями вида $A_i = 1$, может быть получено, по терминологии Тартаковского, композицией слов A_i , обратных им слов и циклических перестановок этих слов. Это значит, что каждое слово Дика может быть получено из пустого слова, во-первых, преобразованиями по схеме $XY \rightarrow XiY$, где i есть либо A_i , либо обратное ему слово, либо циклическая перестановка слов A_i и A_i^{-1} , и, во-вторых, сокращениями.

Из работ Тартаковского ⁽¹⁾ можно извлечь следующий результат:

Теорема 9. *Пусть группа определена конечным или бесконечным числом определяющих соотношений вида*

$$A_{1i} A_{2i} \dots A_{ti} = 1, \quad t \geq 6.$$

Предположим, что среди слов $A_{1i} \dots A_{ti}$ содержатся все их циклические перестановки и обратные слова и что ни одно из двух слов A_{ri} и A_{sj} не может полностью исчезнуть при сокращении слова $A_{ri} A_{sj}$. Тогда каждое непустое и несократимое слово Дика A может быть получено такой композицией слов $A_{1i} \dots A_{ti}$, что после сокращений в слове A сохранится хотя бы один из отрезков A_{ki} .

Теорема 10. *Каждое непустое и несократимое слово Дика группы \mathfrak{U}_n может быть получено путем такой композиции основных условно-периодических слов $A_{1i} \dots A_{ni}$ с показателем n и периодами A_{ji} , что каждые два условно-периодических слова, входящих в композицию, сокращаются взаимно не более чем на q условных периодов.*

Идея доказательства этой теоремы заключается в перестройке произвольной композиции непустого и несократимого слова в такую, которая удовлетворяет требованиям теоремы. Каждому несократимому слову приписывается некоторым образом индекс. Затем берется произвольная композиция непустого и несократимого слова Дика A группы \mathfrak{U}_n , составленная из основных условно-периодических слов $A_{1i} \dots A_{ni}$.

Докажем, что два таких слова A' и A'' сократятся между собой более чем на q условных периодов.

Применяя лемму Тартаковского, мы можем перестроить композицию слова A так, что во вновь полученной композиции вставки слов A' и A'' следуют непосредственно друг за другом. Тогда возможно либо, используя теорему 7, заменить композицию слов A' и A'' одним условно-периодическим словом, либо элиминировать композицию слов A' и A'' , заменяя эти условно-периодические слова другими условно-периодическими словами с меньшим индексом.

Из теорем 5, 9 и 10 следует:

Теорема 11. *Всякое непустое и несократимое слово Дика содержит отрезок, являющийся периодическим словом с показателем, не меньшим чем $q/2$.*

Так как $q \geq 12$, то этот показатель не меньше 72.

Для того чтобы придти к окончательному результату, достаточно использовать одну работу Аршона ⁽²⁾, в которой строится последовательность из трех символов такая, что в ней не содержится никакого периодического отрезка с периодом, не меньшим 2.

Из сказанного выше следует, что каждая группа \mathfrak{U}_n для $n \geq 72$ с 3 образующими бесконечна.

Однако, следуя способу Аршона, можно построить последовательность из 2 символов, не содержащую периодического отрезка, с показателем, не меньшим 3. Отсюда можно заключить, что группа \mathfrak{U}_n с 2 образующими для $n \geq 72$ также бесконечна.

Поступило
27 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Т а р т а к о в с к и й, Изв. АН СССР, сер. матем., 13, № 6, 483 (1949); Матем. сборн., 30 (72), 39 (1952). ² С. Е. А р ш о н, Матем. просвещ., № 2, 24 (1934).

В. М. СОЛОДОВ

О ВЫЧИСЛЕНИИ КРАТНЫХ ИНТЕГРАЛОВ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 25 VI 1959)

В настоящей работе для получения квадратурных формул применяются методы, разработанные Н. М. Коробовым ^(1, 2). Кроме того, существенно используются результаты Ченга и Чена ⁽³⁾ в форме, сходной с той, которая применена в работе Хсу и Лина ⁽⁴⁾.

Всюду в дальнейшем функции $f(x_1, \dots, x_s)$ предполагаются периодическими с периодом, равным единице по каждой из переменных, и разлагающимися в абсолютно сходящийся ряд Фурье:

$$f(x_1, \dots, x_s) = \sum_{m_1, \dots, m_s = -\infty}^{\infty} C(m_1, \dots, m_s) \exp[2\pi i(m_1 x_1 + \dots + m_s x_s)],$$

$$\sigma \sum_{m_1, \dots, m_s = -\infty}^{\infty} |C(m_1, \dots, m_s)|.$$

Положим

$$S_r(x_1, \dots, x_s) = \sum_{\nu < r^2} \left(1 - \frac{\nu}{r^2}\right)^s C(m_1, \dots, m_s) \exp[2\pi i(m_1 x_1 + \dots + m_s x_s)],$$

где $\nu = m_1^2 + \dots + m_s^2$ и $\sum_{\nu < r^2}$ означает суммирование по всем наборам (m_1, \dots, m_s) , для которых $\nu < r^2$.

Пусть $N > s$ — простое число. Выберем точки M_n следующим способом:

$$M_n = \left(\frac{n}{N}, \frac{n^2}{N}, \dots, \frac{n^s}{N}\right), \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (1)$$

Теорема 1. Для функций $f(x_1, \dots, x_s)$, удовлетворяющих условию Липшица порядка $\alpha \leq 1$:

$$|f(x_1, \dots, x_s) - f(x'_1, \dots, x'_s)| \leq C\rho^\alpha \text{ при } (x_1 - x'_1)^2 + \dots + (x_s - x'_s)^2 \leq \rho^2,$$

справедливы оценки

$$\left| \int_0^1 \dots \int_0^1 f(x_1, \dots, x_s) dx_1 \dots dx_s - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(M_n) \right| \leq \frac{(s-1)\sigma}{\sqrt{N}} + \frac{CA}{N^\alpha},$$

где A зависит только от s .

Доказательство. Согласно теореме Ченга и Чена ⁽³⁾, являющейся обобщением теоремы Зигмунда ⁽⁵⁾, справедливо равенство

$$f(x_1, \dots, x_s) - S_r(x_1, \dots, x_s) = \theta(x_1, \dots, x_s) CAr^{-\alpha},$$

где $|\theta(x_1, \dots, x_s)| \leq 1$ и A зависит только от s .

Отсюда в силу (1) получаем

$$|R_N| = \left| \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(M_n) - \int_0^1 \dots \int_0^1 f(x_1, \dots, x_s) dx_1 \dots dx_s \right| \leqslant \\ \leqslant \frac{1}{N} \sum'_{v < r^2} \left| \left(1 - \frac{v}{r^2}\right)^s C(m_1, \dots, m_s) \right| \left| \sum_{n=1}^N \exp \left[2\pi i \frac{m_1 n + \dots + m_s n^s}{N} \right] \right| + \frac{CA}{r^\alpha}, \quad (2)$$

где Σ' означает суммирование по наборам $(m_1, \dots, m_s) \neq (0, \dots, 0)$.

Положим $r = N$. Замечая, что наибольший общий делитель чисел m_1, \dots, m_s в сумме $\sum'_{v < N^2}$ не делится на N , и пользуясь результатами А. Вейля⁽⁶⁾, получим

$$\left| \sum_{n=1}^N \exp \left[2\pi i \frac{m_1 n + \dots + m_s n^s}{N} \right] \right| \leqslant (s-1) \sqrt{N}.$$

Тогда из (2) следует

$$|R_N| \leqslant \frac{s-1}{\sqrt{N}} \sum'_{v < N^2} \left| \left(1 - \frac{v}{N^2}\right) C(m_1, \dots, m_s) \right| + \frac{CA}{N^\alpha}, \quad (3)$$

что и доказывает теорему.

Заметим, что оценка (3) и последующая оценка (4) справедливы и для функций, имеющих расходящиеся ряды Фурье.

Теорема 2. Для функций $f(x_1, \dots, x_s)$, имеющих ограниченные частные производные первого порядка, справедлива оценка

$$\left| \int_0^1 \dots \int_0^1 f(x_1, \dots, x_s) dx_1 \dots dx_s - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(M_n) \right| \leqslant \frac{(s-1)\sigma}{\sqrt{N}} + \frac{A_1 B}{N},$$

где A зависит лишь от s и $\left| \frac{\partial f(x_1, \dots, x_s)}{\partial x_i} \right| \leqslant B$ ($i = 1, \dots, s$).

Доказательство проводится так же, как доказательство теоремы 1.

Пусть теперь $\varphi(x_1, \dots, x_s)$ — любая функция, разлагающаяся в абсолютно сходящийся ряд Фурье:

$$\varphi(x_1, \dots, x_s) = \sum_{m_1, \dots, m_s = -\infty}^{\infty} b(m_1, \dots, m_s) \exp[2\pi i(m_1 x_1 + \dots + m_s x_s)], \\ \sigma' = \sum_{m_1, \dots, m_s = -\infty}^{\infty} |b(m_1, \dots, m_s)|.$$

Рассмотрим функции, коэффициенты Фурье которых при $m_1^2 + \dots + m_s^2 = v < N^2$ ($N > s$ — простое число) удовлетворяют условию

$$|C(m_1, \dots, m_s)| \leqslant k |b(m_1, \dots, m_s)|,$$

где k — абсолютная константа.

Теорема 3. Для функций $f(x_1, \dots, x_s)$, удовлетворяющих условию Липшица порядка $\alpha \leqslant 1$, существует один и тот же набор из N точек такой, что справедлива оценка

$$\left| \int_0^1 \dots \int_0^1 f(x_1, \dots, x_s) dx_1 \dots dx_s - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(Q_n) \right| \leqslant \frac{(s-1)k\sigma'}{N} + \frac{CA}{N^\alpha}.$$

Теорема 4. Для функций $f(x_1, \dots, x_s)$, имеющих ограниченные частные производные первого порядка, существует один и тот же набор N точек такой, что справедлива оценка

$$\left| \int_0^1 \dots \int_0^1 f(x_1, \dots, x_s) dx_1 \dots dx_s - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(Q_n) \right| \leq \frac{(s-1)k\sigma' + A_1 B}{N}.$$

Докажем теорему 4 (теорема 3 доказывается аналогично).

Выберем $Q_n = \left(\frac{n}{N}, \frac{na}{N}, \dots, \frac{na_{s-1}}{N} \right)$, где a —любое целое число. Применяя теорему Ченга и Чена аналогично тому, как при выводе формулы (2), получим

$$|R_N| \leq \frac{1}{N} \sum'_{v < r^2} \left| \left(1 - \frac{v}{r^2} \right)^s C(m_1, \dots, m_s) \right| \times \\ \times \left| \sum_{n=1}^N \exp \left[2\pi i \frac{m_1 + m_2 a + \dots + m_s a^{s-1}}{N} n \right] \right| + \frac{A_1 B}{r}. \quad (4)$$

Пусть $r = N$. Обозначим через $R(a)$ выражение

$$R(a) = \frac{k}{N} \sum'_{v < N^2} \left| \left(1 - \frac{v}{N^2} \right)^s b(m_1, \dots, m_s) \right| \left| \sum_{n=1}^N \exp \left[2\pi i \frac{m_1 + m_2 a + \dots + m_s a^{s-1}}{N} n \right] \right|$$

воспользуемся тем, что

$$\min_{1 \leq i \leq N} |x_i| \leq \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_i|$$

Так как сумма

$$\sum_{n=1}^N \exp \left[2\pi i \frac{m_1 + m_2 a + \dots + m_s a^{s-1}}{N} n \right] = \begin{cases} N, & \text{если } N / (m_1 + \dots + m_s a^{s-1}), \\ 0, & \text{если } N \nmid (m_1 + \dots + m_s a^{s-1}), \end{cases} \quad (5)$$

всегда неотрицательна, то

$$\min_{1 \leq a \leq N} R(a) \leq$$

$$\frac{k}{N^2} \sum'_{v < N^2} \left| \left(1 - \frac{v}{N^2} \right)^s b(m_1, \dots, m_s) \right| \sum_{a=1}^N \sum_{n=1}^N \exp \left[2\pi i \frac{m_1 + m_2 a + \dots + m_s a^{s-1}}{N} n \right]. \quad (6)$$

Поскольку в сумме $\sum'_{v < N^2}$ числа m_1, \dots, m_s, N взаимно просты, то при $1 \leq a \leq N$ число решений сравнения $m_1 + m_2 a + \dots + m_s a^{s-1} \equiv 0 \pmod{N}$ не превосходит $s-1$. Учитывая (5), из (6) получаем

$$\min_{1 \leq a \leq N} R(a) < \frac{k}{N^2} \sum'_{v < N^2} \left| \left(1 - \frac{v}{N^2} \right)^s b(m_1, \dots, m_s) \right| (s-1) N \leq \frac{(s-1)k\sigma'}{N}. \quad (7)$$

Выбрав такое a , при котором $R(a)$ достигает минимума, из формул (4) и (7) получаем утверждение теоремы.

Легко видеть, что при $Q_n = \left(\frac{a_1 n}{N}, \dots, \frac{a_s n}{N} \right)$ нельзя найти набора целых чисел (a_1, a_2, \dots, a_s) такого, что для всех функций $f(x_1, \dots, x_s)$ имела бы место оценка

$$|R_N| \leq \frac{s-1}{N} \sum'_{v < N^2} \left| \left(1 - \frac{v}{N^2} \right)^s C(m_1, \dots, m_s) \right| + \frac{A_1 B}{N}.$$

Действительно, взяв функцию $f(x_1, \dots, x_s)$, у которой $C(m_1, \dots, m_s) =$ при $m_1 a_1 + \dots + m_s a_s \not\equiv 0 \pmod{N}$, получим

$$\frac{1}{N} \sum'_{v < N^2} \left| \left(1 - \frac{v}{N^2} \right)^s C(m_1, \dots, m_s) \right| \sum_{n=1}^N \exp \left[2\pi i \frac{m_1 a_1 + \dots + m_s a_s}{N} n \right] = \\ = \sum'_{v < N^2} \left| \left(1 - \frac{v}{N^2} \right)^s C(m_1, \dots, m_s) \right|.$$

Замечание. Нетрудно показать, что обычный метод равномерных сеток при приближенном вычислении интегралов от функций, имеющих ограниченные частные производные порядка $p \geq 1$, дает погрешность $O(N^{-p/s})$.

Действительно, пусть

$$S'_r(x_1, \dots, x_s) = \sum'_{v < r^2} \left(1 - \frac{v}{r^{p+2}} \right)^s C(m_1, \dots, m_s) \exp [2\pi i (m_1 x_1 + \dots + m_s x_s)].$$

Используя оценку Ченга и Чена ⁽³⁾

$$f(x_1, \dots, x_s) - S'_r(x_1, \dots, x_s) = O(r^{-p}),$$

получим при $N = r^s$

$$R_N = \frac{1}{N} \sum'_{v < r^2} \left(1 - \frac{v}{r^{p+2}} \right)^s C(m_1, \dots, m_s) \times \\ \times \sum_{k_1=1}^r \dots \sum_{k_s=1}^r \exp \left[2\pi i \frac{m_1 k_1 + \dots + m_s k_s}{r} \right] + O(r^{-p}).$$

Отсюда в силу (5) находим

$$\sum_{k_1=1}^r \dots \sum_{k_s=1}^r \exp \left[2\pi i \frac{m_1 k_1 + \dots + m_s k_s}{r} \right] = \prod_{j=1}^s \sum_{k_j=1}^r \exp \left[2\pi i \frac{m_j}{r} k_j \right] = 0.$$

Таким образом,

$$R_N = O(r^{-p}) = O(N^{-p/s}).$$

Заметим, что квадратурная формула в работе Хсу и Лина ⁽⁴⁾, выведенная для функций рассматриваемого класса при $p \geq 4$, уступает по точности оценкам, получающимся с помощью метода равномерных сеток. Действительно, в работе ⁽⁴⁾

$$R_N = O \left(N^{-\frac{\frac{5}{4} \frac{p}{s} + 1 - \frac{1}{s}}{p/s}} \right),$$

где, очевидно

$$N^{-\frac{\frac{5}{4} \frac{p}{s} + 1 - \frac{1}{s}}{p/s}} > N^{-p/s}.$$

Поступило
13 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Коробов, ДАН, 115, № 6, 1062 (1957). ² Н. М. Коробов, ДАН, 124, № 6, 1207 (1959). ³ М. Cheng, Y. Chen, Acta Sci. Naturalium Univ. Pekinesis, (4), 411 (1956). ⁴ L. C. Hsu, L. W. Lin, Sci. Record, New ser., 2, № 7, 215 (1958). ⁵ A. S y g m u n d, Duke Math. J., 12, 695 (1945). ⁶ A. W e y l, Proc. Nat. Acad. Sci. Washington, 34, 5, 204 (1948).

МАТЕМАТИКА

В. П. ХАВИН

О СКОРОСТИ РОСТА ФУНКЦИЙ КЛАССА H_p И ОБ УМНОЖЕНИИ
ИНТЕГРАЛОВ ТИПА КОШИ — СТИЛЬТЪЕСА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 16 IV 1959)

1. Пусть $\lambda = \lambda(r)$ — монотонно возрастающая непрерывная положительная функция, заданная на отрезке $[0, 1)$. Символом X_λ обозначим совокупность всех регулярных в круге $\{|z| < 1\}$ функций f , удовлетворяющих условию $M(r, f) = O(\lambda(r))$ (здесь $M(r, f) = \max_{0 \leq \theta \leq 2\pi} |f(re^{i\theta})|$). Пусть $p > 0$. На сколько медленно должна расти функция λ при приближении r к единице для того, чтобы имело место вложение $H_p \cap X_\lambda \subset \bigcup_{\varepsilon > 0} H_{p+\varepsilon}$? (По поводу определения классов H_p см. ⁽¹⁾, стр. 78.) Ответ на этот вопрос дается следующей теоремой.

Теорема 1. Пусть $p > 0$. Если $H_p \cap X_\lambda \subset \bigcup_{\varepsilon > 0} H_{p+\varepsilon}$, то при $r \rightarrow 1$ $\lambda(r) < +\infty$.

Иными словами, каждый класс H_p содержит сколь угодно медленно растущие до бесконечности функции, не принадлежащие никакому классу $H_{p'}$, $p' > p$. Доказательство теоремы 1 основано на следующей лемме.

Лемма. Пусть $\{\mu_n\}_{n=1}^\infty$ — последовательность неотрицательных чисел, $\lim \mu_n = 0$; пусть $q \geq 2$. Существует последовательность комплексных чисел $\{\xi_n\}_{n=0}^\infty$ такая, что

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mu_n |\xi_n| < +\infty, \quad |\xi_0| + \sum_{n=0}^{\infty} |\xi_{n+1} - \xi_n| < +\infty,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\xi_n|^q = +\infty.$$

Доказательство теоремы 1. Пусть $\lim_{r \rightarrow 1-0} \lambda(r) = +\infty$. Положим $\omega(r) = \frac{1}{\lambda(r)}$. Тогда, как легко видеть, $\limsup_{u \rightarrow \infty} \sup_{0 \leq r < 1} r^n \omega(r) = 0$. Обозначив

$\mu_n = \sup_{0 \leq r < 1} \omega(r) r^n$, рассмотрим функцию $\varphi(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n z^n$, где $\{\xi_n\}_{n=0}^\infty$ — та последовательность, о которой шла речь в лемме. Ясно, что $\varphi \in X_\lambda$; из ра-

венства $\varphi(z) = \frac{\xi_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (\xi_{n+1} - \xi_n) z^n}{1-z}$ заключаем, что $\varphi \in H_\delta$ при любом δ .

$0 < \delta < 1$; на основании теоремы Хаусдорфа — Юнга $\varphi \notin H_p$, где $p = \frac{q}{q-1}$

((²), стр. 191). Итак, при всяком p , $1 < p \leq 2$ (а, значит, при всяком $p > 1$) $\bigcap_{0 < \delta < 1} H_\delta \cap X_\lambda \not\subset H_p$. Теперь убедимся, что, каковы бы ни были

числа p_1, p_2 ($0 < p_1 < p_2$), $H_{p_1} \cap X_\lambda \not\subset H_{p_2}$. Пусть M и N — натуральные числа такие, что $p_1/\alpha < 1$, $p_2/\alpha > 1$, $\alpha = M/N$. Предположим, что $H_{p_1} \cap X_\lambda \subset H_{p_2}$. Пусть $f \in H_{p_1/\alpha} \cap X_\lambda$; тогда $f = b\phi$, где b — произведение Бляшке, $\phi \in H_{p_1/\alpha}$ и не обращается в нуль; очевидно, $b^M \phi \in H_{p_1/\alpha} \cap X_\lambda$, а потому $b^N \phi^{N/M} \in H_{p_1} \cap X_\lambda$; значит, $\phi^{1/\alpha} \in H_{p_2}$, т. е. $f \in H_{p_2/\alpha}$, и мы приходим к неверному заключению $X_\lambda \cap H_{p_1/\alpha} \subset H_{p_2/\alpha}$. Введем в H_δ норму,

положив для $\phi \in H_\delta$ $\|\phi\|_\delta = \lim_{r \rightarrow 1-0} \left(\int_0^{2\pi} |\phi(re^{i\theta})|^\delta d\theta \right)^{1/\delta}$ ($\delta \geq 1$); для $f \in X_\lambda$ по-

ложим $\|f\|_\lambda = \sup_{0 < r < 1} \omega(r) M(r, f)$; для $f \in X_\lambda \cap H_\delta$ положим $\|f\|_{\lambda, \delta} = \|f\|_\lambda +$

$\|f\|_\delta$. Легко видеть, что $H_\delta \cap X_\lambda$ плотно относительно введенной нормы. В множестве $\bigcup_{\epsilon > 0} H_{p+\epsilon}$ введем топологию индуктивного предела последо-

вательности рефлексивных нормированных пространств $H_{p+1/n}$, $n = 1, 2, \dots$ ($p \geq 1$) (³). Допустим, что $H_p \cap X_\lambda \subset \bigcup_{\epsilon > 0} H_{p+\epsilon}$. Тогда оператор вложения

E непрерывен, что легко усмотреть из теоремы Банаха — Штейнгауза (⁸). $Ef = \lim_{r \rightarrow 1-0} E_r f$, где $(E_r f)(z) = f(rz)$, $0 < r < 1$, $f \in H_p \cap X_\lambda$. Из одной те-

оремы Б. М. Макарова (⁴) следует теперь, что $H_p \cap X_\lambda \subset H_{p+\epsilon_0}$ при некотором $\epsilon_0 > 0$, что противоречит доказанному ранее. Пусть $0 < p < 1$, вложение $H_p \cap X_\lambda \subset \bigcup_{\epsilon > 0} H_{p+\epsilon}$ влечет вложение $H_{pN} \cap X_\lambda^{1/N} \subset \bigcup_{\epsilon > 0} H_{pN+\epsilon}$

(N натуральное), абсурдность которого при $N > 1/p$ уже установлена.

Теорема 1 доказана.

Замечание. Если $\lambda(r)$ растет достаточно медленно (например, $\lambda(r) = O(\ln \frac{1}{1-r})$), то, каковы бы ни были числа $\alpha, \beta \in [0, 2\pi]$, натуральное число N и функция $f \in X_\lambda \cap H_1$, существует конечный предел

$\lim_{r \rightarrow 1-0} \int_\alpha^\beta f^N(re^{i\theta}) dre^{i\theta}$ (что легко проверить); кроме того, $\lim_{r \rightarrow 1-0} \int_0^{2\pi} |f(re^{i\theta}) - f(e^{i\theta})| d\theta = 0$ ((¹), стр. 89). Однако $f(e^{i\theta})$ может оказаться не суммируемой ни с каким показателем $p > 1$ (это следует из теоремы В. И. Смирнова ((¹), стр. 116; (⁶)) и теоремы 1).

Сходными рассуждениями доказываются следующие теоремы.

Теорема 2. Пусть $p > 0$. Если $\bigcap_{p' < p} H_{p'} \cap X_\lambda \subset H_p$, то $\sup_{0 < r < 1} \lambda(r) < +\infty$.

Теорема 3. Пусть B — класс всех ограниченных регулярных в единичном круге функций. Если $\bigcap_{p > 0} H_p \cap X_\lambda \subset B$, то $\sup_{0 < r < 1} \lambda(r) < +\infty$.

Замечание. Если $\lim_{r \rightarrow 1-0} \lambda(r) = +\infty$, то, опираясь на одну теорему

Палея и Зигмунда ((²), стр. 128), легко построить примеры функций $f \in X_\lambda$, не имеющих конечных радиальных граничных значений ни на одном множестве положительной меры, расположенном на единичной окружности.

2. В этом разделе мы рассмотрим класс K всех регулярных в единичном круге функций f , представимых интегралом типа Коши — Стильтьеса:

ска: $f(z) = \int_0^{2\pi} \frac{dg(\theta)}{e^{i\theta} - z}$ (g — некоторая функция ограниченной вариации)

Необходимые и достаточные условия принадлежности функции f , регулярной в единичном круге, классу K были найдены в работах (⁶, ⁷).

Следующие теоремы посвящены решению вопроса: охарактеризовать регулярные в единичном круге функции ϕ такие, что $\phi\psi \in K$; если $\phi \in K$.

Теорема 4. Пусть $\{m_n\}_{n=0}^{\infty}$ — последовательность неотрицательных чисел, причем $m_n = o(\log n)$, $\lim_{n \rightarrow \infty} m_n = +\infty$. Существует такая регулярная в единичном круге, непрерывная в замкнутом единичном круге функция φ , что:

- 1) $\varphi(1) = 0$;
- 2) $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} |\varphi^{(n)}(0)| m_n < +\infty$;
- 3) $\varphi \frac{1}{1-z} \notin K$ (хотя $\frac{1}{1-z} \in K$).

Замечание. В. И. Смирнов показал, что $K \subset \bigcap_{0 < \delta < 1} H_{\delta} (1, {}^6)$. Известно, что обратное включение неверно; опровергающие примеры основаны на том, что коэффициенты функций класса K ограничены, а в $\bigcap_{0 < \delta < 1} H_{\delta}$ имеются функции с неограниченными коэффициентами. Функция $\frac{\varphi}{1-z} \in \bigcap_{0 < \delta < 1} H_{\delta}$, коэффициенты ее стремятся к нулю, но она не входит в K .

Из теоремы 4 можно сделать следующий общий вывод. Пусть D — некоторая совокупность неотрицательных непрерывных функций, заданных в единичном круге, обладающая такими свойствами: а) если $\psi \in D$, то и $\lambda\psi \in D$, где λ — любое неотрицательное число; б) если $\psi_1 \in D$, ψ_2 непрерывна и $0 \leq \psi_2(z) \leq \psi_1(z)$ при всех z , $|z| < 1$, то $\psi_2 \in D$. Тогда принадлежность модуля регулярной функции множеству D не может являться необходимым и достаточным условием принадлежности самой этой функции классу K .

В дополнение к теореме 4 можно доказать следующую теорему.

Теорема 5. Пусть регулярная в единичном круге функция φ такова, что $\sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} |\varphi^{(n)}(0)| \log n < +\infty$. Тогда $\varphi\psi \in K$, если только $\psi \in K$.

В заключение приношу искреннюю благодарность Д. А. Владимирову, который оказал мне помощь при написании этой заметки.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
25 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Привалов, Граничные свойства аналитических функций, 1950. ² А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, 1939. ³ Д. А. Райков, Тр. Московск. матем. общ., 7, 413 (1958). ⁴ Б. М. Макаров, ДАН, 119, № 6, 1092 (1958). ⁵ В. И. Смирнов, Журн. Ленинградск. физ.-матем. общ., 2, 2 (1928). ⁶ Г. Ц. Тумаркин, Усп. матем. наук, 11, 4 (70), 163 (1956). ⁷ В. П. Хавин, Вестн. ЛГУ, № 1, 66 (1958). ⁸ N. Bourbaki, Elements de Mathématique, P. I., Livre V, ch. III—V, Act. sci. et ind., № 1929, Paris, 1955.

С. Д. Эйдельман

О ЗАДАЧЕ КОШИ ДЛЯ ПАРАБОЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ С РАСТУЩИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 8 IV 1959)

Задача Коши для произвольных линейных параболических в смысле И. Г. Петровского систем с ограниченными коэффициентами в классах быстро растущих функций в настоящее время достаточно хорошо изучена ^(1,2). Эта заметка посвящена изложению одного подхода к построению фундаментальных матриц решений (ф. м. р.) параболических систем с растущими с ростом пространственных координат коэффициентами, позволяющего рассмотреть вопрос о классах корректности задачи Коши для систем с растущими коэффициентами.

Для упрощения записей все изложение ведется для систем, у которых параболический вес равен максимальному порядку дифференцирования по x_1, x_2, \dots, x_n . Определения и обозначения те же, что в ^(1,2).

1. Рассмотрим параболическую систему

$$\frac{\partial u}{\partial t} \sum_{|k| \leq 2b} P_k(t, x) D_x^k u + \sum_{|k| \leq 2b-1} P_k^*(t, x) D_x^k u \equiv P(t, x, D_x) u. \quad (1)$$

Будем предполагать, что выполнены условия:

1) Существует положительная непрерывная функция $f(x)$ такая, что для $|x| > R$, $|D_x^s \bar{P}_k(t, x)| \leq A_{ks} f(x)^{2b-|k|}$, $|s| \leq 2b$, $|P_k^*(t, x)| \leq A_k f(x)^{2b-|k|-\varepsilon}$, $\varepsilon > 0$.

2) $P_k(t, x)$ имеют $2b$ непрерывных производных по x , гельдеровых по x в каждом цилиндре $\mathcal{D}_a \{ |x| \leq a, 0 \leq t \leq T \}$; $Q_k(t, x) = P_k(t, x) f(x)^{|k|-2b}$ непрерывны по t равномерно относительно x_1, x_2, \dots, x_n , $-\infty < x_s < \infty$, $s = 1, 2, \dots, n$; $P_k^*(t, x)$ непрерывны по t и гельдеровы по x в \mathcal{D}_0 .

3) Уравнение $\det \left\{ \sum_{|k| \leq 2b} Q_k(t, x) (i\sigma)^k \mu^{2b-|k|} - \lambda E \right\} = 0$ имеет корни λ , вещественная часть которых при $|x| \geq R$ удовлетворяет неравенству $\operatorname{Re} \lambda < -\delta$, $|\sigma|^2 + \mu^2 = 1$, $0 \leq t \leq T$.

Тогда у системы (1) существует в Π_1 ф. м. р. $Z(t, \tau, x, \xi)$, для которой справедливы оценки

$$|D_x^m Z(t, \tau, x, \xi)| \leq C_m (t - \tau)^{-\frac{n+|m|}{2b}} \exp \left\{ -c \sum_{s=1}^n |x_s - \xi_s|^q (t - \tau)^{-\frac{1}{2b-1}} \right\},$$

$$q = \frac{2b}{2b-1}. \quad (2)$$

Ф. м. р. $Z(t, \tau, x, \xi)$ отыскивается в виде

$$Z(t, \tau, x, \xi) = G(t, \tau, x - \xi, x) + \int_{\tau}^t d\beta \int G(t, \beta, x - y, x) \varphi(\beta, \tau, y, \xi) dy, \quad (3)$$

где $G(t, \tau, x - \xi, y)$ — матрица Грина параболической системы

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \sum_{|k| \leq 2b} P_k(t, y) D_x^k u; \quad (4)$$

τ — матрица, выбираемая так, чтобы Z было при $t > \tau$ решением (1). В силу условий 1), 2), 3) и рассуждений (1) $G(t, \tau, x - \xi, x)$ удовлетворяет неравенствам

$$\begin{aligned} & |D_x^m D_y^k G(t, \tau, x - \xi, y)| \leq \\ & \leq C_{mk} (t - \tau)^{-\frac{n+|m|}{2b}} \exp \left\{ -c_1 f(y)^{2b} - c \sum_{s=1}^n |x_s - \xi_s|^q (t - \tau)^{-\frac{1}{2b-1}} \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Из (5) и условия 1) с помощью оценок (1) следует существование ф. м. р. и оценка (2) для нее.

Замечание 1. Если система (1) удовлетворяет условиям 1), 2), 3), $P_k^*(t, x)$, $|k| \leq 2b - 1$, непрерывны по t и гельдеровы по x в \mathcal{D}_a и $|D^j P_k(t, x)| \leq C_{kj} f(x)^{2b+|j|-|k|-\varepsilon}$, $j < k$, то система, сопряженная к (1), имеет ф. м. р. $Z^*(t, \tau, x, \xi)$ (по аргументам τ, ξ ; $0 \leq \tau < t \leq T$), удовлетворяющую оценкам (2).

Замечание 2. Все сформулированные выше утверждения справедливы, если вместо условия (3) предполагать, что $\operatorname{Re}(\Sigma Q_k(t, x)(i\sigma)^k \mu^{2b-|k|} a, a) \leq -\delta(|\sigma|^{2b} + \mu^{2b})$; при этом предположение о равномерной относительно x непрерывности по t $Q_k(t, x)$ излишне.

2. Рассмотрим параболическую систему

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \sum_{|k| \leq 2b} P_k(t, x) D_x^k u + f(x, t). \quad (6)$$

Введем новую неизвестную вектор-функцию $v(x, t)$ с помощью равенства

$$u(x, t) = e^{g(x, t)} v(x, t), \quad (7)$$

где $g(x, t)$ — гладкая вещественная функция; тогда относительно $v(x, t)$ получим уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} &= \sum_{|j| \leq 2b} P_j(t, x) D_x^j v + \sum_{|j|=0}^{2b-1} \tilde{P}_j(t, x) D_x^j v + \\ &+ \sum_{|k| \leq 2b} P_k(t, x) e^{-g(x, t)} D_x^k \{e^{g(x, t)}\} v - \frac{\partial g}{\partial t} v + e^{-g} f \end{aligned} \quad (8)$$

Пусть коэффициенты системы (8) таковы, что для нее существует ф. м. р. $Z(t, \tau, x, \xi)$, построенная по методике п. 1; тогда, в силу (7), $\tilde{Z}(t, \tau, x, \xi) = \exp \{g(x, t) - g(\xi, \tau)\} Z(t, \tau, x, \xi)$ — ф. м. р. системы (9) ($f \equiv 0$).

Если теперь изучать интегральный оператор

$$U(x, t) = Au = \int \tilde{Z}(t, \tau, x, \xi) u(\xi, \tau) d\xi \quad (9)$$

в пространстве $L_{p, k(t), g(x, t)}$ вектор-функций $u(x, t)$, у которых суммируема p -я степень функции $\|u(x, t)\| \exp \left\{ -g(x, t) - k(t) \sum_{s=1}^n x_s^q \right\}$, то, в силу леммы 1 (2):

$$\|U(x, t)\|_{L_{p, k(t), g(x, t)}} \leq C \|u(x, \tau)\|_{L_{p, k(\tau), g(x, \tau)}}. \quad (10)$$

Отсюда и из свойств ф. м. р. следует разрешимость задачи Коши для системы (6) в пространствах $M_{p, [t_0, t_1], g}$ вектор-функций $u(x, t)$,

принадлежащих $L_{p, k(t), g(x, t)}$ и таких, что $u(x, t) \exp \left\{ -g(x, t) - k(t) \sum_{s=1}^n x_s^q \right\}$ интегрируемы по Бохнеру

$$\|u(x, t)\|_{M_{p, [t_0, t_1], g}} = \int_{t_0}^{t_1} \|u(x, t)\|_{L_{p, k(t), g(x, t)}} dt.$$

Если же система, сопряженная к (8), имеет ф. м. р. $\tilde{Z}^*(t, \tau, x, \xi)$ такую, что $|D_{\xi}^k \{P_k(\tau, \xi) \tilde{Z}^*(t, \tau, x, \xi)\}| \leq C_k \exp \left\{ -g^*(\xi, \tau) - c \sum_{s=1}^n |x_s - \xi_s|^q (t - \tau)^{-\frac{1}{2b-1}} \right\}$, то решение задачи Коши для (6) единственно в пространстве M_{p, g^*} .

Итак, нужно выяснить, насколько широки те классы систем, для которых могут быть выбраны веса $g(x, t)$, в частности, быстро растущие (быстрее, например, чем $k(t) \sum_{s=1}^n x_s^q$), таким образом, чтобы преобразованная система (8) допускала построение ф. м. р. Это будет сделано в следующем пункте.

Заметим, что если для линейной системы (6) ($f \equiv 0$) построено ф. м. р. с описанными выше свойствами, то из неравенства (10) следует возможность перенесения всех результатов (2) на системы, близкие к линейным, в пространства $M_{p, [t_0, t_1], g}$.

3. Приведем некоторые классы систем с растущими коэффициентами, для которых проходит изложенная в п. п. 1 и 2 методика.

1. Пусть коэффициенты (1) удовлетворяют условиям 1), 2) п. 1, $P_k^*(t, x) \equiv 0$, $f(x) = |x|^{\frac{1}{2b-1}}$. Тогда в качестве $g(x, t)$ можно взять функцию, имеющую первые непрерывные производные по t , $2b$ непрерывных производных по x_1, x_2, \dots, x_n и равную $k(1 - (A_k)^{2b-1}t)^{-\frac{1}{2b-1}} \sum_{s=1}^n x_s^q$ при $|x| > R$; $0 \leq t \leq (1 - \varepsilon)(A_k)^{-2b+1}$, $0 < \varepsilon < 1$; k — произвольное фиксированное положительное число; A — положительное число, выбором которого можно распорядиться так, чтобы преобразованная система (8) удовлетворяла условию 3) п. 1.

Таким образом, результаты о корректной разрешимости задачи Коши, изложенные в (1, 2), остаются справедливыми для систем с растущими коэффициентами, если последние удовлетворяют оценкам

$$|P_k(t, x)| \leq C(1 + |x|^{\frac{2b-|k|}{2b-1}}).$$

II. Если коэффициенты системы (1) удовлетворяют условиям 1), 2), 3), то в качестве функции $g(x, t)$ можно взять функцию $g(x)$, имеющую непрерывные производные до порядка $2b+1$ по x_1, x_2, \dots, x_n , удовлетворяющую оценкам $|D^j g(x)| \leq \eta C_j |f(x)|^{|j|}$; $|j| \leq 2b$, где η — некоторая, возможно достаточно малая, постоянная, определяемая таким образом, чтобы после преобразования (7) полученная из (1) система продолжала удовлетворять условию 3) п. 1.

Таким образом получается существование решения задачи Коши в $M_{p, [t_0, t_1], g(x)}$, где рост $g(x)$ указанным выше образом связан с ростом $f(x)$. Если же выполнено условие замечания 1, то задача Коши имеет в $M_{p, [t_0, t_1], g(x)}$ единственное решение.

III. Можно дать более частные, но легче проверяемые, как нам представляется, условия справедливости утверждений предыдущего случая. Такими будут, например, условия:

а) $\operatorname{Re} \left(\sum_{|j|=2b} P_j(t, x) (i\sigma) a, a \right) \leq -\delta_1 |\sigma|^{2b} |a|^2$; $\operatorname{Re} (P_0(t, x) a, a) \leq -f^{2b}(x)(a, a)$; $|P_k(t, x)| \leq A_k f(x)^{2b-|k|-\varepsilon}$, $\varepsilon > 0$, $|k| = 1, \dots, 2b-1$; $P_k^*(t, x) \equiv 0$;

б) $P_j(t, x)$, $|j| = 2b$, имеет $2b$ ограниченных непрерывных производных, гельдеровых по x в \mathcal{D}_a ; $P_0(t, x)$ имеет $2b$ непрерывных ограниченных производных, гельдеровых по x в \mathcal{D}_a ; $|D_x^k P_0(t, x)| \leq C_k f(x)^{2b}$, $|k| = 1, \dots, 2b$; $P_k(t, x)$, $|k| = 1, \dots, 2b-1$, непрерывны по t и гельдеровы по x в \mathcal{D}_a .

Черновицкий государственный
университет

Поступило
3 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Д. Эйдельман, Матем. сборн., 38(80), в. 1 (1956). ² С. Д. Эйдельман, ДАН, 120, № 5 (1958).

С. С. ВОЙТ

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ПРИЛИВНЫХ ВОЛН НА ПОВЕРХНОСТИ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ЖИДКОСТИ ПРИ НАЛИЧИИ ГРАНИЦ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 3 IV 1959)

Однородная жидкость глубины h заполняет бассейн, ограниченный вертикальными стенками $y = 0$, $y = b$ и вращающийся около вертикальной оси с угловой скоростью ω . В бассейн впадает канал ширины $2a$, расположенный перпендикулярно стенке $y = 0$. К устью канала подходят длинные волны, для которых задается частота σ и распределение нормальных скоростей в плоскости $y = 0$ при $|x| < a$. Изучается распространение волн в бассейне между плоскостями $y = 0$ и $y = b$.

Возвышение $\zeta(x, y)e^{i\sigma t}$ жидкости во вращающемся бассейне удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} + \frac{\sigma^2 - 4\omega^2}{gh} \zeta = 0. \quad (1)$$

Составляющая скорости жидкости в направлении оси y связана с возвышением формулой (множитель $e^{i\sigma t}$ здесь и в дальнейшем опускается)

$$v_y = \frac{g}{\sigma^2 - 4\omega^2} \left(i\sigma \frac{\partial \zeta}{\partial y} - 2\omega \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right). \quad (2)$$

Полагая, что составляющая v_y при $y = 0$ представляется в виде интеграла Фурье

$$v_y(x, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(k) e^{ikx} dk, \quad (3)$$

получаем для возвышения жидкости в бассейне в случае $\kappa^2 = \frac{\sigma^2 - 4\omega^2}{gh} > 0$

$$\zeta(x, y) = \frac{i}{g} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sigma \chi \cos\left(\frac{b-y}{a} \chi\right) - 2\omega \eta \sin\left(\frac{b-y}{a} \chi\right)}{\left(\eta^2 - \frac{\sigma^2 a^2}{gh}\right) \sin\left(\frac{b}{a} \chi\right)} f\left(\frac{\eta}{a}\right) e^{i \frac{x}{a} \eta} d\eta, \quad (4)$$

где

$$\chi = \sqrt{\kappa^2 a^2 - \eta^2}. \quad (5)$$

В результате асимптотического анализа выражения (4) для больших значений x/a получаем

$$\begin{aligned} \zeta(x, y) = & \frac{2\pi\omega}{g} f\left(\mp \frac{\sigma}{\sqrt{gh}}\right) \frac{\exp\left[\pm \frac{2\omega}{\sqrt{gh}}(b-y)\right]}{\text{sh}[2b\omega/\sqrt{gh}]} \exp\left[\mp i \frac{\sigma x}{\sqrt{gh}}\right] + \\ & + \frac{2\pi^2}{g} \sum_{n=1}^N (-1)^n \frac{n \left[n\pi\sigma \cos\left(\frac{b-y}{b} n\pi\right) \pm 2\omega \sqrt{\kappa^2 b^2 - n^2 \pi^2} \sin\left(\frac{b-y}{b} n\pi\right) \right]}{(4\omega^2 b^2 / gh + n^2 \pi^2) \sqrt{\kappa^2 b^2 - n^2 \pi^2}} \times \\ & \times f\left[\mp \frac{\sqrt{\kappa^2 b^2 - n^2 \pi^2}}{b}\right] \exp\left[\mp i x \frac{\sqrt{\kappa^2 b^2 - n^2 \pi^2}}{b}\right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь верхний знак относится к $x > 0$, а нижний к $x < 0$. Сумма распространяется на целые n , удовлетворяющие неравенству

$$n < \frac{b \sqrt{\sigma^2 - 4\omega^2}}{\pi \sqrt{gh}}. \quad (7)$$

Первое слагаемое (6) является волной Кельвина, слагаемые суммы представляют собой волны Пуанкаре.

Если ширина бассейна b такова, что

$$b < \frac{\pi \sqrt{gh}}{\sqrt{\sigma^2 - 4\omega^2}}, \quad (8)$$

то в выражении (6) остается лишь первое слагаемое. Следовательно, в этом случае вдоль бассейна распространяются лишь волны типа Кельвина с незатухающей амплитудой.

Каждая система волн имеет большую амплитуду с правой стороны по отношению к направлению своего распространения. Амплитуды волн, распространяющихся в положительном направлении оси x , значительно превосходят амплитуды волн, распространяющихся в отрицательном направлении.

Если в полученном решении величину ω устремить к нулю, то для возмущения жидкости при условии четности функции $f(k)$ получается симметричное для положительных и отрицательных x выражение. Таким образом, нарушение бассейна нарушает симметрию в распространении волн вдоль бассейна, в результате чего преимущественная часть энергии распространяется в направлении положительных x .

Рассмотрим также случай, когда ширина бассейна b такова, что

$$\frac{\pi \sqrt{gh}}{\sqrt{\sigma^2 - 4\omega^2}} < b < \frac{2\pi \sqrt{gh}}{\sqrt{\sigma^2 - 4\omega^2}}, \quad (9)$$

и, следовательно, в решении (6) наряду с волной Кельвина имеется одна волна Пуанкаре.

Вводя в решение множитель $e^{i\sigma t}$ и отделяя действительную часть, получим для $x > 0$ после введения некоторых обозначений

$$\zeta = Ae^{-\gamma y} \cos(\alpha x - \sigma t) + B \cos\left(\frac{\pi y}{b} + \delta\right) \cos(\beta x - \sigma t); \quad (10)$$

здесь

$$A = \frac{2\pi\omega}{g} f\left[-\frac{\sigma}{\sqrt{gh}}\right] \frac{\exp[2b\omega/\sqrt{gh}]}{\operatorname{sh}[2b\omega/\sqrt{gh}]},$$

$$B = \frac{2\pi \sqrt{\sigma^2 - 4\omega^2}}{g \sqrt{4\omega^2 b^2 / gh} + \pi^2 \sqrt{x^2 b^2 - \pi^2}} f\left[-\frac{\sqrt{x^2 b^2 - \pi^2}}{b}\right], \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{\sigma}{\sqrt{gh}}, \quad \beta = \frac{\sqrt{x^2 b^2 - \pi^2}}{b}, \quad \gamma = \frac{2\omega}{\sqrt{gh}},$$

$$\delta = \arccos \frac{\pi\sigma}{\sqrt{\pi^2\sigma^2 + 4\omega^2(x^2 b^2 - \pi^2)}}.$$

Представляя ζ в виде

$$\zeta = \zeta_1 \cos \sigma t + \zeta_2 \sin \sigma t,$$

получаем для определения координат амфидромических точек систему уравнений

$$Ae^{-\gamma y} \cos \alpha x + B \cos\left(\frac{\pi y}{b} + \delta\right) \cos \beta x = 0.$$

$$Ae^{-\gamma y} \sin \alpha x + B \cos\left(\frac{\pi y}{b} + \delta\right) \sin \beta x = 0. \quad (12)$$

Предполагая, что коэффициенты A и B отличны от нуля, находим из этой системы абсциссы амфидромических точек

$$x_{0n} = \frac{\pi n}{\alpha - \beta}. \quad (13)$$

Ординаты этих точек определяются из уравнения

$$(-1)^n A e^{-\gamma y_{0n}} + B \cos\left(\frac{\pi y_{0n}}{b} + \delta\right) = 0. \quad (14)$$

Котидальные линии являются геометрическим местом точек, для которых угол φ , определяемый из уравнения

$$\frac{A e^{-\gamma y} \sin \alpha x + B \cos\left(\frac{\pi y}{b} + \delta\right) \sin \beta x}{A e^{-\gamma y} \cos \alpha x + B \cos\left(\frac{\pi y}{b} + \delta\right) \cos \beta x} = \operatorname{tg} \varphi. \quad (15)$$

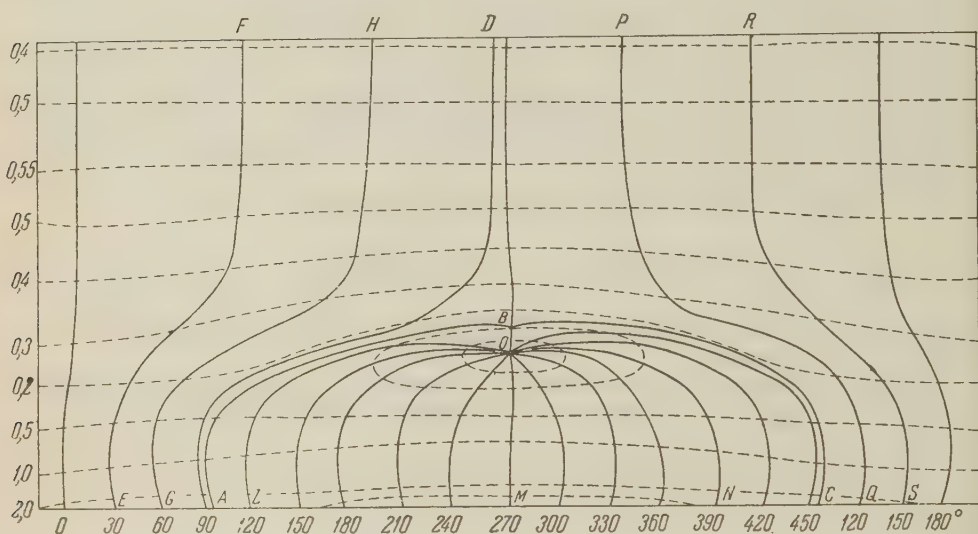


Рис. 1

сохраняет постоянное значение. Наконец, линии равной амплитуды проходят через точки с одинаковым значением величины $\sqrt{\zeta_1^2 + \zeta_2^2}$.

Решая уравнение (14) графически, приходим к заключению, что в зависимости от соотношения коэффициентов A , B и δ могут встретиться случаи, когда амфидромических точек внутри бассейна не будет. Могут быть и такие случаи, когда имеется бесконечная последовательность амфидромических точек, абсциссы которых определяются формулой (13). При некоторых соотношениях между A , B и δ имеется бесконечная последовательность амфидромических точек, абсциссы которых соответствуют лишь четным или нечетным значениям n в формуле (13).

Такой пример для полусуточных приливов изображен на рис. 1 и 2. Для расчета принималось $b = 1500$ км, $h = 50$ м, $a = 100$ км, $\omega = 7,2 \cdot 10^{-5} \cos 30^\circ$. Далее принималось, что нормальные скорости по поперечному сечению канала одинаковы и равны $V_0 = 4$ м/сек. Рис. 1 изображает вид котидальных линий в прямоугольнике со стороной, равной расстоянию между амфидромическими точками. Координаты амфидромической точки $x_0 = 15,64 \cdot 10^5$ м, $y_0 = 4,97 \cdot 10^5$ м. Рис. 2 изображает окрестность амфидроми-

ческой точки в более крупном масштабе (на чертежах взяты разные масштабы по вертикали и горизонтали).

Из чертежей видно, что распространение приливных волн вдоль бассейна происходит таким образом, что части гребня волны, примыкающие к стенке $y = 0$, сильно отстают в своем движении от движения тех частей гребня, которые находятся около стенки $y = b$. Вблизи амфидромической точки находится «точка разделения» B . После того как гребень волны, пройдя последовательно положения EF и GH , принял положение ABD , часть его AB , соединившись с частью гребня OB , отличающейся по фазе на 360° , обходит вокруг амфидромической точки, принимая последовательно положения OL , OM , ON и OBC . Часть гребня DB , соединившись с гребнем BC ,

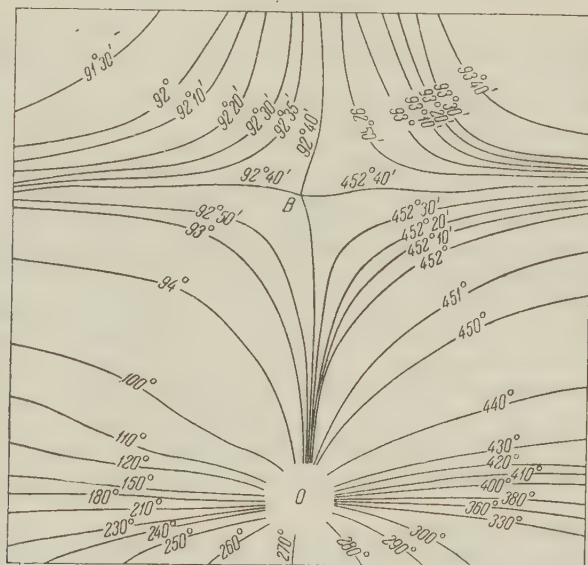


Рис. 2

отличающимся по фазе на 360° , продолжает свое движение, принимая последовательно положения PQ , RS ,... При этом гребень вновь выпрямляется, поскольку часть его, примыкающая к стенке $y = b$, движется быстрее части, прилегающей к стенке $y = 0$. В некоторый момент времени гребень волны становится прямолинейным и перпендикулярным границам $y = 0$ и $y = b$, после чего рассмотренный процесс повторяется вновь. На рис. 1 пунктиром нанесены линии равной амплитуды. Наибольшие амплитуды наблюдаются вблизи границы бассейна $y = 0$.

Заметим, что в стороне бассейна, соответствующей отрицательным x , в данном примере амфидромических точек нет. Рассмотренный пример подтверждает возможность существования точек разделения, встречающихся на котидальных картах различных авторов.

В заключение отметим, не приводя вычислений, что в случае $\sigma^2 < 4\omega^2$ асимптотический анализ формулы, аналогичной (4), дает лишь одно слагаемое, совпадающее с первым слагаемым формулы (6). Таким образом, в этом случае волны Пуанкаре отсутствуют и имеются лишь волны Кельвина, причем амплитуда волны Кельвина, распространяющейся в отрицательном направлении оси x , быстро уменьшается с возрастанием ширины бассейна b .

Морской гидрофизический институт
Академии наук СССР

Поступило
26 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. С. В о й т, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 4 (1958).

Б. И. ДАВЫДОВ

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ДИНАМИКЕ НЕСЖИМАЕМОЙ ТУРБУЛЕНТНОЙ ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 20 IV 1959)

Возникающая при больших скоростях течения жидкости турбулентность, т. е. неустойчивость ее потока по отношению к слабым возмущениям, делает точное решение уравнений гидродинамики для подобных случаев не только безнадежно сложным, но и бесполезным. Решения, соответствующие начальным условиям, отличающимся друг от друга на неконтролируемые малые величины, уже через небольшие промежутки времени могут сильно отличаться друг от друга.

Это заставляет перейти к статистическому описанию течения жидкости и вместо одного потока рассматривать сразу множество независимых друг от друга потоков, находящихся в тождественных или аналогичных внешних условиях. Течение жидкости характеризуется тогда определяемым этим множеством распределением вероятностей различных гидродинамических величин или соответствующими моментами, т. е. средними значениями составляющих гидродинамической скорости и их произведений, а также их производных.

Выбор множества должен при этом определяться реальным разбросом начальных условий, получающимся на опыте. Вся наблюдаемая картина турбулентных потоков заставляет, однако, считать, что статистические моменты и их ход во времени будут при этом, в каких-то пределах, мало чувствительны к выбору начального множества или же они становятся мало чувствительными через небольшой промежуток времени. Они должны поэтому давать полноценное описание турбулентного течения жидкости.

Такая постановка вопроса идет еще от Рейнольдса, который, впрочем, говорил не об усреднении по множеству потоков, а об усреднении по времени для потока, находящегося в стационарных условиях, что практически то же самое. Она приводит, как известно, к функциональному уравнению для функционала вероятностей ⁽¹⁾. Если это уравнение решать по методу моментов, то для последних получаются дифференциальные уравнения, подобные тем, которые рассматривал Рейнольдс.

Полная система уравнений для моментов эквивалентна функциональному уравнению. Однако для того, чтобы можно было доводить до конца конкретные задачи, необходимо ограничиться небольшим числом уравнений — уравнениями для низших моментов. При этом возникает затруднение, обычное для подобных вопросов: число неизвестных моментов, входящих в выделенные уравнения, всегда больше, чем число уравнений, и для того, чтобы получить замкнутую постановку задачи, необходимо выразить «лишние» высшие моменты через основные низшие, число которых должно совпадать с числом рассматриваемых дифференциальных уравнений.

В качестве основных величин, описывающих турбулентное течение в каждой данной точке, мы возьмем среднюю скорость и среднее давление, затем (одноточечные) вторые и третьи моменты пульсационных скоростей и, наконец, турбулентную диссипацию энергии ⁽²⁾. Все остальные моменты,

ходящие в уравнения для этих основных величин, вытекающие из общих уравнений гидродинамики, будут приближенно выражаться через основные.

Мы будем рассматривать развитую турбулентность, получающуюся при больших значениях числа Рейнольдса, имея при этом в виду прежде всего течение, ограниченное твердыми стенками, и его своеобразный пограничный слой с логарифмическим профилем средних скоростей.

Пусть u_i — скорость течения в одном из потоков рассматриваемого множества, p — давление, ν — вязкость жидкости; плотность рассматриваемой несжимаемой жидкости принимается за единицу. Тогда

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial p}{\partial x_i} - \nu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k^2} = 0, \quad \frac{\partial u_k}{\partial x_k} = 0. \quad (1)$$

Подразумевается обычное суммирование по тензорным значкам, дважды встречающимся в одном члене.

Усреднение этих уравнений по нашему множеству дает

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + \frac{\partial R_{ik}}{\partial x_k} + \frac{\partial P}{\partial x_i} = \nu \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_k^2}, \quad \frac{\partial U_k}{\partial x_k} = 0. \quad (2)$$

Здесь $U_i = \overline{u_i}$, $P = \overline{p}$ (черта сверху означает усреднение); далее, $R_{ij} = \overline{v_i v_j}$, где $v_i = u_i - U_i$; $d/dt = \partial/\partial t + U_k \partial/\partial x_k$.

В уравнения для средней скорости U_i вошел, таким образом, тензор Рейнольдса R_{ij} , который, собственно, и характеризует турбулентность. Уравнения (1) дают для него

$$\begin{aligned} \frac{dR_{ij}}{dt} + R_{ik} \frac{\partial U_j}{\partial x_k} + R_{jk} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \frac{\partial S_{ilk}}{\partial x_k} + \frac{\partial}{\partial x_i} \overline{q v_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{q v_i} - \\ - q \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - q \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + 2\nu \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} = \nu \frac{\partial^2 R_{ij}}{\partial x_k^2} \end{aligned} \quad (3)$$

где $q = p - P$, $S_{ijk} = \overline{v_i v_j v_k}$.

Последний член слева связан с турбулентной диссипацией энергии. Он определяется в основном мелкомасштабной турбулентностью, анизотропия которой невелика. Мы можем поэтому положить

$$2\nu \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} = \frac{2}{3} \delta_{ij} Q. \quad (4)$$

Здесь Q означает полную турбулентную диссипацию.

Момент $\overline{q v_i}$, входящий в пятый и шестой члены уравнения (3), представляет собой поток энергии, переносимой пульсациями давления. В настоящее время нет убедительных доказательств того, что такой перенос энергии имеет существенное значение в несжимаемой жидкости, и мы не будем учитывать его.

Седьмой и восьмой члены уравнения (3) играют, напротив, важную роль. След их равен нулю в силу условия несжимаемости. Эти члены учитывают рассеяние пульсационных потоков на пульсациях давления q , т. е. как бы «столкновения» пульсационных течений с локальными пульсациями давления без изменения абсолютной величины скорости первых. Эти члены поэтому аналогичны члену, учитывающему столкновения между молекулами идеального газа в кинетическом уравнении Больцмана.

В идеальном газе такие столкновения приводят, как известно, к уменьшению отклонения вторых гармоник распределения скоростей от их нормального значения, пропорциональному самим этим отклонениям. Исходя из этой аналогии, для турбулентной жидкости также можно положить:

$$q \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + q \frac{\partial v_j}{\partial x_i} = -\frac{\beta Q}{R} \left(R_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} R \right).$$

Здесь $R = R_{kk}$ — удвоенная плотность энергии; множитель Q/R получается из соображений размерности; β — безразмерный коэффициент, который определяется из опыта.

Выполнение соотношения (4) приводит к тому, что с течением времени распределение пульсационных скоростей в каждой точке приближается к изотропному. Опыт показывает, однако, что вблизи твердых стенок оно существенно анизотропно. С приближением к стенке распределение становится как бы все более плоским, составляющие пульсационных скоростей, нормальные к стенке, уменьшаются.

Чтобы учесть такое влияние стенок, мы добавим в выражение для $q \frac{\partial v_i}{\partial x_j}$ второй член $B_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} B_{kk}$. В результате получаем

$$q \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + q \frac{\partial v_j}{\partial x_i} = -\frac{\beta Q}{R} \left(R_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} R \right) - B_{ij} + \frac{\delta_{ij}}{3} B_{kk}. \quad (5)$$

Вид добавочного тензора B_{ij} можно определить, рассматривая турбулентный пограничный слой.

Уравнение для вторых моментов принимает, таким образом, вид

$$\begin{aligned} \frac{dR_{ij}}{dt} + R_{ik} \frac{\partial U_j}{\partial x_k} + R_{jk} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \frac{\partial S_{ijk}}{\partial x_k} + \frac{\beta Q}{R} \left(R_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} R \right) + \\ + B_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} B_{kk} + \frac{2\delta_{ij}}{3} Q = \nu \frac{\partial^2 R_{ij}}{\partial x_k^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

След этого уравнения дает уравнение энергии

$$\frac{1}{2} \frac{dR}{dt} + R_{ik} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \frac{1}{2} \frac{\partial S_k}{\partial x_k} + Q = \frac{\nu}{2} \frac{\partial^2 R}{\partial x_k^2}, \quad (7)$$

где $S_k = S_{kll}$ — удвоенный поток энергии.

Переходим к третьим моментам. Уравнения (1) дают для них

$$\begin{aligned} \frac{dS_{ijk}}{dt} + S_{ijl} \frac{\partial U_k}{\partial x_l} + S_{ijk} \frac{\partial U_i}{\partial x_l} + S_{ilk} \frac{\partial U_j}{\partial x_l} + \frac{\partial \overline{v_i v_j v_k v_l}}{\partial x_l} - R_{ij} \frac{\partial R_{kl}}{\partial x_l} - \\ - R_{jk} \frac{\partial R_{il}}{\partial x_l} - R_{ik} \frac{\partial R_{jl}}{\partial x_l} + \frac{\partial q}{\partial x_i} v_j v_k + \frac{\partial q}{\partial x_j} v_i v_k + \frac{\partial q}{\partial x_k} v_i v_j = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Мы здесь не учитываем членов, пропорциональных ν . Турбулентный перенос осуществляется в основном крупными вихрями, для которых влиянием вязкости можно пренебречь.

Четвертые моменты $\overline{v_i v_j v_k v_l}$ можно с достаточной точностью выразить через вторые, считая, что распределение пульсационных скоростей в каждой данной точке мало отличается от нормального ⁽³⁾:

$$\overline{v_i v_j v_k v_l} = R_{ij} R_{kl} + R_{ik} R_{jl} + R_{jk} R_{il}. \quad (9)$$

Что же касается моментов $\frac{\partial q}{\partial x_i} v_j v_k$, то они аналогичны моментам $\overline{q \frac{\partial v_i}{\partial x_j}}$.

Мы поэтому положим

$$\frac{\partial q}{\partial x_i} v_j v_k + \frac{\partial q}{\partial x_j} v_i v_k + \frac{\partial q}{\partial x_k} v_i v_j = \frac{\beta_1 Q}{R} S_{ijk}. \quad (10)$$

Здесь β_1 — опять эмпирическая безразмерная постоянная.

В результате получается уравнение

$$\begin{aligned} \frac{dS_{ijk}}{dt} + S_{ijl} \frac{\partial U_k}{\partial x_l} + S_{jkl} \frac{\partial U_i}{\partial x_l} + S_{ikl} \frac{\partial U_j}{\partial x_l} + R_{il} \frac{\partial R_{jk}}{\partial x_l} + R_{jl} \frac{\partial R_{ik}}{\partial x_l} + \\ + R_{kl} \frac{\partial R_{ij}}{\partial x_l} + \frac{\beta_1 Q}{R} S_{ijk} = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

При выводе уравнений (6) и (11) мы исходили из статистических предположений (5) и (10). Не следует думать, что эти предположения можно как-то вывести из уравнений гидродинамики. Действительно, моменты $\overline{q \partial v_i / \partial x_j}$ в уравнении (3) происходят от вполне обратимых членов уравнений (1), так же как и соответствующие моменты в уравнении (8). Формулы же (5) и (10) носят необратимый характер: при обращении знака времени левая их сторона меняет свой знак, тогда как правая остается неизменной. Поэтому эти формулы никак не могут вытекать из уравнений (1).

Здесь дело обстоит совершенно так же, как в кинетической теории газов. Члены (5) и (10) играют в наших уравнениях такую же роль, как интегральный член, учитывающий столкновения между молекулами, в кинетическом уравнении Больцмана. Вследствие необратимости этих членов турбулентная вязкость и вообще турбулентные процессы переноса становятся необратимыми, подобно тому как в идеальном газе вследствие необратимости Больцмановского закона столкновений становятся необратимыми молекулярные процессы переноса, несмотря на полную обратимость механики. И в том, и в другом случаях эта необратимость может, очевидно, создаваться только начальными условиями. Так же как и в кинетической теории газов, оправданием наших статистических предположений может служить только согласие с опытом.

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта
Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Norf, J. Rat. Mech. Anal., 1, 87 (1952). ² А. Н. Колмогоров, ДАН, 30, 229 (1941); 32, 19 (1941). ³ М. Д. Миллионщиков, ДАН, 32, 611 (1941).

Р. И. СОЛОУХИН и М. Е. ТОПЧИЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ШЛЕЙФА СПИНОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 15 IV 1959)

Причины вращения наиболее интенсивно светящейся области воспламенения газа при спиновой детонации в трубках ⁽¹⁾ нельзя считать понятыми до конца. Существующие исследования этого вопроса ^(2, 3) опираются на ту или иную газодинамическую схему строения фронта спиновой детонации и ограничиваются лишь качественными соображениями относительно причин, вызывающих явление. Попытки объяснения процесса с акустической точки зрения имеются лишь в работах ^(4, 5) и не подкреплены соответствующими опытными данными.

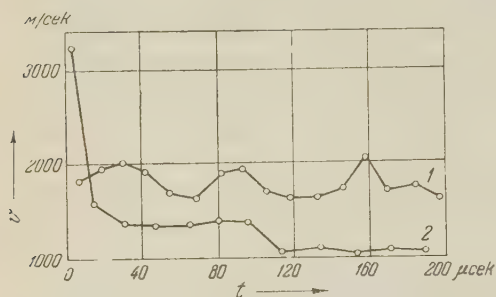


Рис. 2. 1 — без вставки, 2 — со вставкой

Предметом изучения настоящей работы является состояние газа в области за фронтом спиновой детонации. Как известно, в этой области существует светящееся возмущение (шлейф), вытянутое вдоль образующей трубки на расстояние многих ее диаметров и вращающееся в фазе с областью воспламенения.

Поскольку линейная скорость шлейфа вдоль окружности сечения трубки почти в два раза превышает скорость звука в сгоревшем газе, это возмущение не может считаться простой акустической или ударной волной.

С целью получения количественных данных о поведении шлейфа были проведены опыты, в которых измерялась окружная скорость перемещения и частота вращения возмущения на различных участках по длине шлейфа. Использовалась смесь окиси углерода с кислородом. На рис. 1 приведена типичная развертка процесса, сделанная через щель, перпендикулярную оси трубки, на пленку, движущуюся параллельно оси. В этом случае шлейф проектировался на пленку в виде светящейся точки, колеблющейся в отверстии щели. Частота вращения, таким образом, определялась непосредственно, а скорость вдоль дуги окружности вычислялась для каждого полупериода. Ошибка опыта не превышала 5—7%.

В результате опытов установлено, что скорость шлейфа вдоль дуги окружности для смеси $2CO + O_2$ не зависит от диаметра трубки (для трубок диаметром 15—25 мм) и равна 1735 м/сек. Протяженность возмущения составляет несколько десятков сантиметров. Скорость вдоль дуги окружности и частота вращения шлейфа значительно уменьшаются, если вдоль оси внутри трубки ввести цилиндрическую вставку меньшего диаметра. Изменение этих величин иллюстрирует табл. 1, где приведены средние данные многих опытов.

Результаты измерения скорости шлейфа со вставкой и без нее приведены на рис. 2. Как следует из этого графика, вдоль оси трубки существует

К статье Р. И. Солоухина, М. Е. Топчиян, стр. 772

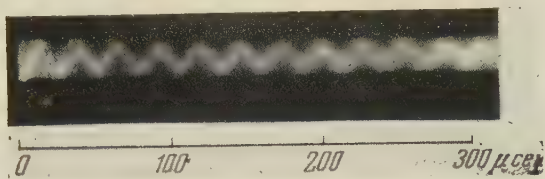


Рис. 1.

К статье С. Б. Иоффе, Н. М. Дричко, И. А. Прокофьевой и В. М. Соболева, стр. 796

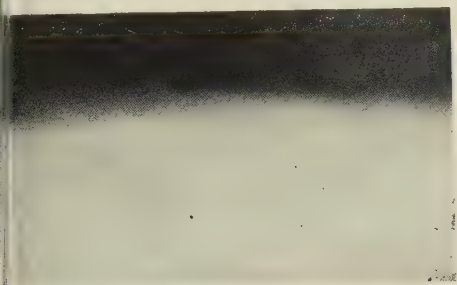


Рис. 1

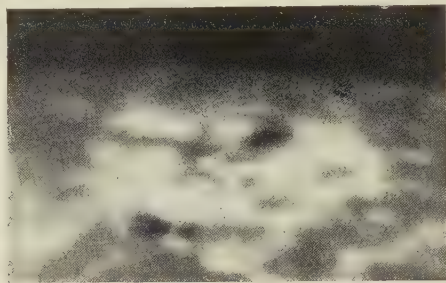


Рис. 2

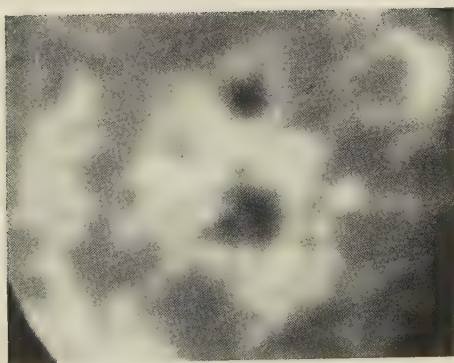


Рис. 3

некоторое периодическое изменение окружной скорости шлейфа около ее среднего значения. Для опытов со вставками такие колебания практически отсутствуют. Большая величина окружной скорости в начальный момент является результатом записи свечения фронта спиновой детонации, который не перпендикулярен оси трубки.

Анализ полученных результатов проводился в предположении о возбуждении акустических колебаний в области газа за фронтом детонации. Считалось, что возбуждаются собственные колебания объема газа лишь по r и θ , так как условия возникновения таких колебаний вдоль оси трубки z не очевидны.

Решение волнового уравнения для потенциала скорости будет иметь вид ⁽⁶⁾

$$\phi = \sum_m \sum_k J_m(\lambda_k r) [A_{mk} \cos(m\theta + kat + \varphi_1) + B_{mk} \cos(m\theta - kat - \varphi_2)],$$

где λ^k — собственные числа функций Бесселя, удовлетворяющие уравнению $J'_m(\lambda R_0) = 0$; a — скорость звука в сгоревшем газе.

Это решение представляет собой сложную акустическую волну, причем пучности давления этой волны вращаются в противоположных направлениях с круговой частотой

$$\nu = \frac{\lambda_k a}{2\pi} \quad (\lambda_1 R_0 = 1,84),$$

т. е. скорость возмущения вдоль внутренней окружности трубки равна $\lambda_k R_0$.

Скорость звука за волной детонации в смеси $2CO + O_2$ составляет 942 м/сек. Значения частот, вычисленных таким образом, как видно из табл. 1, хорошо совпадают с данными опыта.

Частота вращения для трубок со вставками с удовлетворительной точностью определяется по приближенной формуле ⁽⁷⁾

$$\nu = \frac{a}{\pi(r_1 + r_2)},$$

справедливой для кольцевой области в случае $r_1/r_2 < 4$, где r_1 и r_2 — радиусы трубки и вставки соответственно.

Совпадение результатов расчета с данными опыта свидетельствует о том, что при объяснении особенностей спиновой детонации необходимо учитывать собственные акустические колебания сгоревшего газа. Локализация воспламенения газа в малом участке фронта детонации также связана с существованием этих колебаний, так как зона воспламенения вращается с частотой вращения шлейфа, образуя вместе с ним единую автоколебательную систему.

Московский
физико-технический институт

Поступило
1 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. A. Bone, R. P. Fraser, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A230, 363 (1932).
² Я. Б. Зельдович, А. С. Компанеев, *Теория детонации*, М., 1955. ³ Б. В. Войцеховский, *ДАН*, 114, № 4 (1957). ⁴ J. Fay, *J. Chem. Phys.*, 20, 6, 942 (1952).
⁵ Р. Тоенниес, Н. Вагнер, *Zs. Electrochem.*, 59, 7 (1955). ⁶ Рэлей, *Теория звука*, 1955. ⁷ R. Smith, D. Sprenger, *Fourth Symp. Comb.*, 110 (1953).

Л. В. ЧЕРКЕСОВ

РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОЛН, ВОЗНИКАЮЩИХ ОТ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПЕРЕМЕЩАЮЩИХСЯ ДАВЛЕНИЙ

(Представлено академиком И. И. Артоболовским 14 IV 1959)

В настоящей заметке рассматривается пространственная задача о развитии поверхностных волн, вынуждаемых периодическими давлениями, приложенными к определенной области поверхности жидкости. Исследуются волны внутри и вне области приложения давлений и рассматривается вопрос о связи работы прикладываемых давлений с энергией образующихся волн.

§ 1. Пусть к горизонтальной поверхности безграничной покоящейся жидкости, начиная с момента времени $t = 0$, в полосе $|y| < b$ прикладываются давления вида

$$p(x, y, t) = a \exp [i(kx - \omega t)]. \quad (1)$$

Используя интеграл Фурье, выражение (1) запишем так:

$$p(x, y, t) = \frac{a}{\pi} \exp [i(kx - \omega t)] \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin nb}{n} e^{-iny} dn.$$

Потенциал скорости $\varphi(x, y, z, t)$ должен удовлетворять уравнению Лапласа и следующим условиям:

$$\begin{aligned} \frac{1}{g} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} &= \frac{1}{\rho g} \frac{\partial p}{\partial t} & \text{при } z = 0; \\ \frac{1}{g} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{p}{\rho} &= 0 & \text{при } z = 0, t > 0; \\ \varphi &= 0 & \text{при } t = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Представим $\varphi(x, y, z, t)$ в виде суммы трех гармонических функций

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3,$$

где

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \int_{-\infty}^{\infty} A(n) \exp [i(kx - ny - \omega t) + z \sqrt{k^2 + n^2}] dn, \\ \varphi_2 &= \int_{-\infty}^{\infty} B(n) \exp \{i[kx - ny - \sqrt[4]{g^2(k^2 + n^2)} t] + z \sqrt{k^2 + n^2}\} dn, \\ \varphi_3 &= \int_{-\infty}^{\infty} C(n) \exp \{i[kx - ny + \sqrt[4]{g^2(k^2 + n^2)} t] + z \sqrt{k^2 + n^2}\} dn. \end{aligned}$$

Определяя коэффициенты $A(n)$, $B(n)$ и $C(n)$ из условий (2), находим формулу для возвышения жидкости

$$\zeta = \zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3,$$

$$\zeta_1 = -\frac{a\omega^2}{\rho g \pi} \exp[i(kx - \omega t)] \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin nb}{n(g\sqrt{k^2 + n^2} - \omega^2)} \exp[-iny] dn, \quad (3)$$

$$\zeta_2 = \frac{a}{\rho \sqrt{g} \pi} \exp[ikx] \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sqrt[4]{k^2 + n^2} \sin nb}{\sqrt[4]{g^2(k^2 + n^2)} - \omega} \exp\{-i[ny + \sqrt[4]{g^2(k^2 + n^2)}t]\} dn, \quad (4)$$

$$\zeta_3 = \frac{a}{\rho \sqrt{g} \pi} \exp[ikx] \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sqrt[4]{k^2 + n^2} \sin nb}{\sqrt[4]{g^2(k^2 + n^2)} + \omega} \exp\{i[-ny + \sqrt[4]{g^2(k^2 + n^2)}t]\} dn. \quad (5)$$

Рассматривая случай $\omega^2 > gk$ (в противном случае нет отходящих волн) видим, что подынтегральные функции в выражениях (3) и (4) имеют полюсы первого порядка, лежащие на действительной оси в точках

$$n_1 = \sqrt{\frac{\omega^4}{g^2} - k^2}, \quad n_2 = -\sqrt{\frac{\omega^4}{g^2} - k^2}.$$

Обойдем точку n_1 по полуокружности, лежащей ниже действительной оси, а точку n_2 по полуокружности, лежащей выше действительной оси. При таком выборе обходов выражение $\zeta(x, y, t)$ остается ограниченным при $t \rightarrow \infty$.

Интеграл (3) исследуем методом контурного интегрирования; для исследования интегралов (4) и (5) применяем метод стационарных фаз. Обозначим через y_1 такое значение y , для которого $k(y - b) \gg 1$.

Вводя дополнительные обозначения

$$v_1 = \sqrt{\frac{g}{2k\sqrt{27}}}, \quad v_2 = \frac{g\sqrt{\omega^4 - k^2 y^2}}{2\omega^3},$$

$$t_1 = \frac{y_1 - b}{v_1}, \quad t_2 = \frac{y_1 - b}{v_2}, \quad t_3 = \frac{y_1 + b}{v_2}, \quad \sigma = \frac{\omega^2}{g},$$

получаем следующие выражения для возвышения жидкости вне области давлений:

$$\begin{aligned} 1) \quad & \zeta = O\{[k(y - b)]^{-1}\} \\ & \text{для } t < t_1 \text{ в области } y > y_1, \\ & \text{для } t > t_1 \text{ в области } y > v_1 t + b; \\ 2) \quad & \zeta = O\{[k(y - b)]^{-1/2}\} \\ & \text{для } t_1 < t < t_2 \text{ в области } y_1 < y < v_1 t + b, \\ & \text{для } t > t_2 \text{ в области } v_2 t + b < y < v_1 t + b; \\ 3) \quad & \zeta = \frac{a\omega^4}{\rho g(\omega^4 - k^2 g^2)} \cos[kx + (y + b)\sqrt{\sigma^2 - k^2} - \omega t] \\ & \text{для } t_2 < t < t_3 \text{ в области } y_1 < y < v_2 t + b, \\ & \text{для } t > t_3 \text{ в области } v_2 t - b < y < v_2 t + b; \\ 4) \quad & \zeta = \frac{2a\omega^4 \sin b \sqrt{\sigma^2 - k^2}}{\rho g(\omega^4 - k^2 g^2)} \sin(kx + y\sqrt{\sigma^2 - k^2} - \omega t) \\ & \text{для } t > t_3 \text{ в области } y_1 < y < v_2 t - b. \end{aligned} \quad (6)$$

Отсюда видно, что передний фронт устанавливающихся волн вида (6) перемещается вдоль оси y со скоростью v_2 , равной проекции групповой скорости волн на ось y .

Исследование вида волн внутри области давлений проводится в предположении, что

$$k\varepsilon \gg 1.$$

При этом оказывается, что, кроме волн, движущихся вдоль оси x , возникают волны вида

$$\begin{aligned} \zeta_1 &= -\frac{a\omega^4}{\rho g(\omega^4 - k^2 g^2)} \cos[kx - (y - b)\sqrt{\sigma^2 - k^2} - \omega t] \\ \text{для } \frac{\varepsilon}{v_2} < t < \frac{b}{v_2} & \quad \text{в области } b - v_2 t < y < b - \varepsilon, \\ \text{для } \frac{b}{v_2} < t < \frac{2b - \varepsilon}{v_2} & \quad \text{в области } v_2 t - b < y < b - \varepsilon. \end{aligned}$$

При $t \rightarrow \infty$ волны внутри области давлений имеют вид

$$\begin{aligned} \zeta &= -\frac{2a\omega^4}{\rho g(\omega^4 - k^2 g^2)} \cos(kx + b\sqrt{\sigma^2 - k^2} - \omega t) \cos y\sqrt{\sigma^2 - k^2} + \\ &+ \frac{ak}{\rho(\omega^2 - kg)} \cos(kx - \omega t). \end{aligned}$$

§ 2. Работа давлений, приложенных к поверхности жидкости, на длине волны давлений в момент времени t представляется в виде суммы трех слагаемых

$$W = W_1 + W_2 + W_3,$$

где

$$W_j = a \int_x^{x+2\pi k^{-1}} \cos(kx - \omega t) dx \int_{-b}^b \left(\frac{\partial \varphi_j}{\partial z}\right)_0 dy.$$

Проведя вычисления, находим

$$W_1 = \frac{4\pi a^2 \omega^5 \sin^2 b \sqrt{\sigma^2 - k^2}}{\rho k (\omega^4 - k^2 g^2)^{3/2}},$$

а W_2 и W_3 для больших значений t суть величины порядка $t^{-1/2}$.

Вычисляя далее работу прикладываемых давлений для больших значений t на длине волны давлений за период давлений и сравнивая эту работу с энергией образующихся при этом волн, приходим к выводу, что работа внешних давлений полностью идет на образование незатухающих отходящих волн.

Автор приносит глубокую благодарность Л. Н. Сретенскому за руководство настоящей работой.

Морской гидрофизический институт
Академии наук СССР

Поступило
13 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. J. Stoker, Water Waves, N. Y.—London, 1957.

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Д. Д. ИВЛЕВ

ОБ ИЗОТРОПНОМ УПРОЧНЕНИИ ПЛАСТИЧЕСКИХ ТЕЛ

(Представлено академиком Ю. Н. Работновым 1 IV 1959)

В настоящее время наиболее разработанным разделом теории пластичности является теория идеальной пластичности, роль которой аналогична роли теории идеальной несжимаемой жидкости в гидромеханике. Дальнейшее построение теории пластичности упирается в обобщение теории идеальной пластичности путем учета таких свойств, как упрочнение, приобретенная анизотропия и т. д.

Процесс пластического течения металлов — процесс в известной степени гидродинамический, это обстоятельство подчеркивал еще Сен-Венан ⁽¹⁾; поэтому неизбежность учета конечных деформаций естественно приводит к поискам таких обобщений теории идеально пластического тела, которые сохранили бы эйлерово представление о течении упрочняющегося анизотропного тела.

В заметке обсуждаются некоторые возможности учета изотропного упрочнения в теории пластичности.

Идеально пластический материал в простейшем случае характеризуется предположениями о жестко-пластическом характере течения, несжимаемости материала, отсутствии всяких проявлений анизотропии (изотропный характер течения), о независимости механических свойств от перемены знака напряжений на обратный. Наконец, идеальный характер пластического течения определяется предположением о том, что некоторая функция напряжений $f(\sigma_{ij})$ сохраняет свое значение постоянным.

Сохраняя все предыдущие предположения, обобщим последнее, предположив, что

$$f(\sigma_{ij}) = k, \quad (1)$$

где k — некоторая функция, зависящая от параметров, характеризующих напряженное и деформированное состояния.

Из простейшего опыта на одноосное растяжение стержня очевидна необходимая зависимость упрочнения от параметров, характеризующих деформированное состояние, поэтому соотношения теории пластичности упрочняющегося тела не могут являться статически определяемыми и т. д.

Отметим, что связь между напряжениями и скоростями деформаций в рассматриваемом случае следует определять из условия совпадения главных направлений тензоров напряжений и скоростей деформаций. Поэтому в тех случаях, когда при изотермическом процессе система, определяющая напряжения и скорости деформации, является замкнутой, термодинамические соотношения могут быть рассмотрены отдельно.

Существуют различные возможные определения меры упрочнения ^(2, 3). Одним из наиболее приемлемых определений меры упрочнения является величина мощности

$$W = \int \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}, \quad (2)$$

где ε_{ij} — компоненты скорости деформации.

Однако следует иметь в виду, что для идеально пластического материала величина W отлична от нуля, поэтому целесообразно определить меру упрочнения, которая была бы равна нулю для идеально пластического течения, а также в случае нейтрального нагружения.

Рассмотрим идеально пластическое тело, для которого

$$f(\sigma_{ij}) = \text{const.} \quad (3)$$

Очевидно, имеет место

$$\frac{\partial f}{\partial \sigma_{ij}} d\sigma_{ij} = 0. \quad (4)$$

Используя определение ассоциированного закона пластического течения, получим

$$\varepsilon_{ij} d\sigma_{ij} = 0. \quad (5)$$

Поэтому в качестве меры упрочнения введем величину дополнительной мощности

$$U = \int \varepsilon_{ij} d\sigma_{ij}. \quad (6)$$

Следовательно, условие текучести упрочняющегося материала запишется в виде

$$f(\sigma_{ij}) = k(U). \quad (7)$$

Уравнение (7) будем предполагать разрешимым относительно функции U

$$U = \Phi[f(\sigma_{ij})]. \quad (8)$$

Дифференцируя условие (8), запишем условие текучести упрочняющегося материала в виде

$$\left[\varepsilon_{ij} - \frac{d\Phi}{df} \frac{\partial f}{\partial \sigma_{ij}} \right] d\sigma_{ij} = 0. \quad (9)$$

В работе (4) высказано предположение о том, что в определенном круге механических свойств условием пластичности, наиболее соответствующим природе идеально пластического течения, следует считать условие пластичности Треска. Поэтому при построении теории пластичности изотропного упрочняющегося тела будем обобщать именно теорию идеального пластического течения при условии пластичности Треска. Будем предполагать, что $f(\sigma_{ij}) \equiv \tau$, где τ — максимальное касательное напряжение.

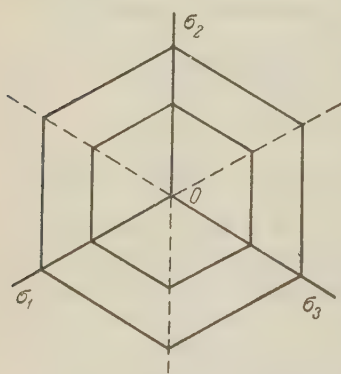


Рис. 1

В наших предположениях условие текучести интерпретируется в пространстве главных напряжений $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ некоторой себе подобно увеличивающейся призмой Треска. На рис 1 представлены шестиугольники Треска в девиаторной плоскости. Собственно, задача определения упрочнения состоит в выборе разумной меры, характеризующей

расширение призмы Треска при течении пластического упрочняющегося материала.

Рассмотрим подынтегральное выражение (6). Переходя к главным направлениям, отметим равенство

$$\varepsilon_i d\sigma_i = \varepsilon d\sigma + \frac{2}{3} \gamma_i d\tau_i \quad (i = 1, 2, 3), \quad (10)$$

где $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$, $\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$, $\gamma_i = \varepsilon_i - \varepsilon_k$, $\tau_i = \frac{1}{2}(\sigma_i - \sigma_k)$.

Для несжимаемого материала выражение (10) примет вид

$$\varepsilon_i d\sigma_i = \frac{2}{3} \gamma_i d\tau_i. \quad (11)$$

Рассмотрим выражения, которые принимает введенная мера упрочнения для различных частных случаев пластического течения.

В случае растяжения стержня $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = -\frac{1}{2}\varepsilon_1$, $\varepsilon_1 d\sigma_1 = \frac{4}{3}\gamma d\tau$ ($\gamma = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$, $\tau = \frac{1}{2}\sigma_1$). Из зависимости (8) следует, что

$$\tau = \Psi(\gamma). \quad (12)$$

В случае кручения $\sigma_1 = -\sigma_2$, $\sigma_3 = 0$. Тогда $\varepsilon_i d\sigma_i = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) d\sigma_1 = \gamma d\tau$. Следовательно, в случае кручения введенная мера упрочнения, как это следует из (8), утверждает существование зависимости (12).

Рассмотрим случай плоской деформации. При этом $\varepsilon_3 = 0$, $\sigma_3 = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$, $\tau = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)$. Очевидно, что $\varepsilon_i d\sigma_i = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) d(\sigma_1 - \sigma_2) = \frac{1}{2}\gamma d\tau$, следовательно, и в этом случае введенная мера упрочнения утверждает существование зависимости (12).

В осесимметричном и пространственном случаях наибольшая свобода пластического течения соответствует ребрам призмы Треска (условию полной пластичности). Собственно, любое направление пластического течения может соответствовать ребрам призмы Треска, поэтому ограничимся случаем полной пластичности $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 \pm 2k(U)$. Будем иметь

$$\varepsilon_i d\sigma_i = \frac{2}{3}(\gamma_1 d\tau_1 + \gamma_2 d\tau_2) = \frac{2}{3}(\gamma_1 + \gamma_2) d\tau.$$

Следовательно, в этом случае условие упрочнения утверждает, что максимальное касательное напряжение τ является функцией суммы двух главных скоростей сдвигов

$$\tau = \Psi(\gamma_1 + \gamma_2) \quad (\gamma_1 = \varepsilon_2 - \varepsilon_3, \quad \gamma_2 = \varepsilon_1 - \varepsilon_3).$$

Наконец, рассмотрим случай плоского напряженного состояния. При этом $\sigma_3 = 0$. Легко убедиться, что соотношение (8) не претерпевает заметных упрощений.

Решения теории идеальной пластичности сохраняют роль предельных, реализующихся в момент возникновения пластического течения.

Поступило
26 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. Saint-Venant, J. d. Math. pures et appl., ser. II, 16 (1871). ² R. Hill, Mathematical Theory of Plasticity, Oxford, 1950. ³ D. C. Drucker, Proc. First US Nat. Congr. of Appl. Mech., ASME, 1951. ⁴ Д. Д. Ивлев, Гранич. матем. и мех., 22, в. 6 (1958).

Г. Е. ВЕЛЮХОВ, А. Н. ПРОКОФЬЕВ и академик УзССР С. В. СТАРОДУБЦЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ $F^{19}(n,d)O^{18}$ И $P^{31}(n,d)Si^{30}$ ПРИ ЭНЕРГИИ
НЕЙТРОНОВ 14,1 Мэв

Реакция срыва (d, n), (d, p) и реакции пик-апа (p, d), (n, d) на легких ядрах при средних энергиях налетающих частиц являются важным средством изучения свойств ядер. Оба эти процесса относятся к реакциям прямого взаимодействия, в которых переходы из начальных состояний в конечные происходят без образования составного ядра. Используя принцип детального равновесия, можно связать результаты, полученные при изучении тех и других реакций. Энергетическое исследование продуктов реакций дает сведения о Q реакции и спектр уровней конечного ядра. Наибольший интерес при исследовании представляет угловое распределение частиц, возникающих в реакции, которое дает возможность определить спин и четность основного и возбужденных состояний конечного ядра, если имеются данные о спине и четности ядра-мишени. По интенсивности групп продуктов реакции могут быть также оценены приведенные ширины γ соответствующих уровней ядра, что важно в связи с возможностью сравнения экспериментально полученных приведенных ширин с полученными на основании теоретически рассчитанных волновых функций начального и конечного состояний.

Реакция срыва широко используется для выполнения подсбных исследований, однако реакция пик-апа была использована лишь в отдельных случаях, что связано с экспериментальными трудностями, одной из которых является большое отрицательное Q реакции. Особенно затруднительно изучение реакции (n, d), так как не имеется достаточно интенсивных источников монохроматических нейтронов средних энергий. До сих пор было опубликовано всего лишь несколько работ из лаборатории Лосс-Аламос (США), в которых исследовалась реакция (n, d) на легких ядрах при энергии нейтронов 14,1 Мэв ($^{1-6}$).

Нами изучались реакции $F^{19}(n,d)O^{18}$ и $P^{31}(n,d)Si^{30}$ при энергии нейтронов 14,1 Мэв. В качестве источника нейтронов использовалась реакция $T(d,n)He^4$ при энергии дейтронов 260 кэв. Общий поток нейтронов составлял $5 \cdot 10^9$ нейтронов/4 π сек, монитором служил пропорциональный счетчик, наполненный BF_3 , а абсолютные измерения производились при помощи регистрации α -частиц из реакции $T(d,n)He^4$ сцинтилляционным счетчиком с кристаллом $CsJ(Tl)$. Для изучения продуктов реакции использовался телескоп, состоящий из двух пропорциональных и сцинтилляционного счетчиков, которые находились в одной камере с мишенью из вещества. Реакция на котором изучалась. Камера наполнялась смесью 95% Ag и 5% H_4 до общего давления 150 мм рт. ст. Сцинтилляционный счетчик состоял из кристалла $NaJ(Tl)$ диаметром 25 мм и толщиной 1,2 мм и фотоумножителя ФЭУ-13. Рабочая часть кристалла была ограничена диафрагмой и имела диаметр 20 мм. Один из пропорциональных счетчиков использовался для измерения потерь (dE/dx), а сцинтилляционный — для определения энергии продуктов реакции. Сигналы от сцинтилляционного счетчика и пропор-

ционального счетчика, измерявшего потери, подавались на пропускающие схемы, которые управлялись импульсом со схемы тройных совпадений. После прохождения пропускающих схем сигналы, соответствующие энергии и потерям, одновременно записывались шлейфовым осциллографом. Разрешение пропорционального счетчика, составлявшее 25 %, было достаточно для определения природы продуктов реакции, так как, согласно работе Вольфа и др. ⁽⁶⁾, отличие в потерях для протонов и дейтронов одной энергии составляет ~ 75 %. Это обстоятельство, а также возможность одновременного сопоставления энергии и потерь для частицы обеспечивали надежную идентификацию природы частиц. Изменением угла между осью

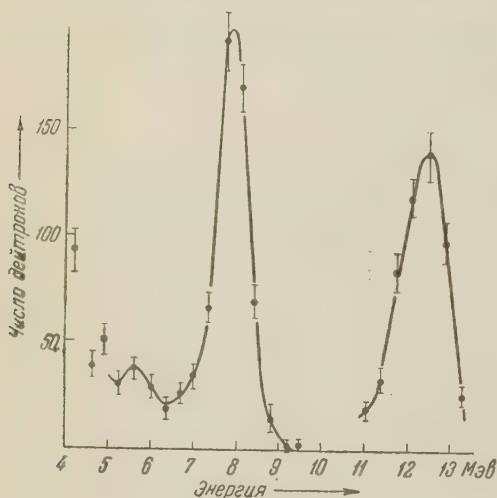


Рис. 1. Спектр дейтронов из реакции $F^{19}(p, d)O^{18}$ под углом $\theta = 0^\circ$ (лабораторная система координат). Максимум с энергией 12,5 Мэв — дейтроны отдачи из мишени D — Zr

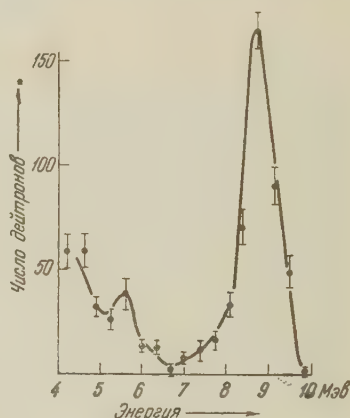


Рис. 2. Спектр дейтронов из реакции $P^{31}(p, d)Si^{30}$ под углом $\theta = 0^\circ$ (лабораторная система координат)

телескопа и направлением полета нейтронов могло быть получено угловое распределение вторичных частиц.

Во всех измерениях мишени наносились на подложку из платины и учитывался фон, полученный при облучении пустой подложки потоком нейтронов той же величины, что и при измерении эффекта. Измерения фона проводились для всех углов, под которыми изучался эффект.

При изучении реакции $F^{19}(p, d)O^{18}$ использовалась мишень из фторопласта-4 ($CF_2=CF_2$) полностью 5,1 мг/см². Поток нейтронов на мишень за время эксперимента составлял $2 \cdot 10^9$ нейтронов/см². Был снят энергетический спектр дейтронов, а также их угловое распределение. Q реакции определялось из сравнения с энергией группы дейтронов отдачи из дейтерий-циркониевой мишени. Энергетический спектр продуктов реакции под углом $\theta = 0^\circ$ в лабораторной системе координат дан на рис. 1. Для Q реакции было получено значение $-5,9 \pm 0,3$ Мэв. Угловое распределение дейтронов, соответствующих переходу на основное состояние ядра O^{18} , сопоставлялось с теоретическим распределением, построенным согласно работам Батлера и др. ⁽⁹⁻¹²⁾, для $r_0 = 5 \cdot 10^{-13}$ см и $l = 0$. Наблюдается согласие в форме экспериментального и теоретического распределений (рис. 4). Для согласования абсолютных величин теоретического и экспериментального дифференциальных поперечных сечений под углом $\theta = 0^\circ$ нами принято значение приведенной ширины $\theta^2 = 0,039$, где $\theta^2 = (2Mr_0\varepsilon/\hbar^2)\gamma^2$, $\varepsilon = A_{\text{конечн}}/A_{\text{начальн}}$.

Кроме перехода на основное состояние ядра O^{18} , в реакции проявляются переходы на уровни 1,99; 3,50 и 3,98 Мэв в спектре ядра O^{18} ⁽⁷⁾. Однако

интенсивность этих переходов приблизительно в 10 раз меньше интенсивности перехода на основное состояние, и поэтому изучение их затруднительно. Результаты, полученные нами при изучении реакции $F^{19}(n,d)O^{18}$, совпадают с результатами работы (5).

Для исследования реакции $P^{31}(n,d)Si^{30}$ в качестве мишени использовался красный фосфор, осажденный на платиновую подложку. Плотность мишени 4,45 мг/см². Мишень облучалась потоком $2 \cdot 10^9$ нейтронов/см².

Полученные энергетическое и угловое распределения даны на рис. 2, 3 и 4. Q реакции для перехода на основное состояние составляет $-5,2 \pm 0,2$ Мэв. Переход на основное состояние ядра Si^{30} соответствует

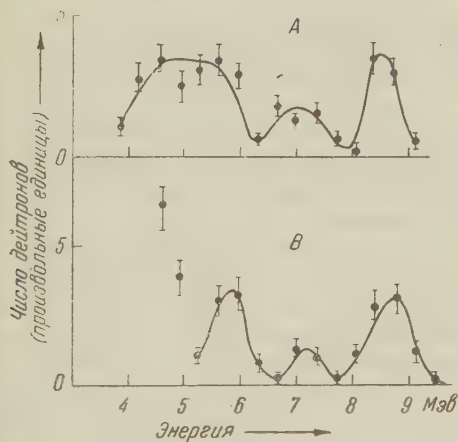


Рис. 3. Спектры дейтронов из реакций: А — $F^{19}(n,d)O^{18}$ и В — $P^{31}(n,d)Si^{30}$ под углом $\theta = 20^\circ$ (лабораторная система координат)

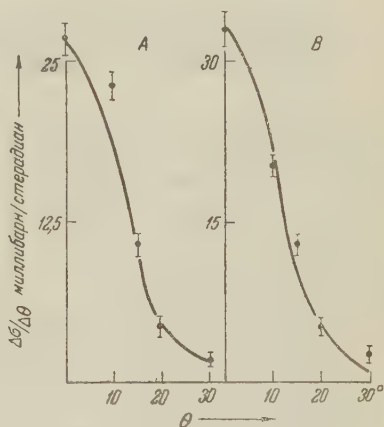


Рис. 4. Угловое распределение дейтронов, соответствующих переходу на основное состояние в реакциях: А — $F^{19}(n,d)O^{18}$ и В — $P^{31}(n,d)Si^{30}$. Сплошная кривая — теоретическое распределение для $r_0 = 5 \cdot 10^{-13}$ см и $l = 0$

$l = 0$. Так как спин ядра P^{31} есть $1/2^+$, а ядра Si^{30} 0^+ , то в реакции проявляется лишь s -волна пик-апа. Угловое распределение хорошо совпадает с теоретическими расчетами по теории Батлера. Приведенная ширина θ^2 перехода на основное состояние Si^{30} составляет 0,054.

В реакции проявляются переходы, которые, по-видимому, следует приписать возбужденным состояниям ядра Si^{30} с энергиями 2,24 и 3,51 или 3,79 Мэв (8), изучение которых в настоящее время продолжается.

В заключение следует отметить сходство между реакциями $F^{19}(n,d)O^{18}$ и $P^{31}(n,d)Si^{30}$.

Авторы выражают благодарность А. П. Пулину и А. М. Цветкову за помощь при проведении эксперимента.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
23 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. L. Ribe, Phys. Rev., 87, 205 (1952). ² R. R. Carlson, Phys. Rev., 107, 1094 (1957). ³ M. Glenn, J. Frye, Phys. Rev., 93, 1086 (1954). ⁴ F. L. Ribe, J. D. Seagrave, Phys. Rev., 94, 934 (1954). ⁵ F. L. Ribe, Phys. Rev., 106, 769 (1957). ⁶ B. Wolfe, A. Silverman, J. de Wire, Rev. Sci. Instr., 26, 504 (1955). ⁷ F. A. J. zen berg, T. Lauritsen, Rev. Mod. Phys. 27, 77 (1955). ⁸ P. M. Endt, C. M. Brams, Rev. Mod. Phys., 29, 683 (1957). ⁹ S. T. Butler, Phys. Rev. 106, 275 (1957). ¹⁰ S. T. Butler, Proc. Roy. Soc., A208, 36 (1951). ¹¹ N. Austern, S. T. Butler, H. McManus, Phys. Rev., 92, 350 (1953). ¹² R. Thomas, Phys. Rev., 100, 25 (1955).

Ю. В. ГОРЮНОВ, Н. В. ПЕРЦОВ и академик П. А. РЕБИНДЕР

АДСОРБЦИОННОЕ ПОНИЖЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И ХРУПКОЕ РАЗРУШЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКА И КАДМИЯ

В работах нашей лаборатории (¹⁻³) было установлено, что даже такие высокопластичные тела, как металлические монокристаллы (цинк), могут стать хрупкими под действием сильно адсорбционно-активных металлов в виде тонких жидких покрытий (ртуть, олово).

В качестве легкоплавкого адсорбционно-активного покрытия мы применяли также галлий (³), который имеет температуру плавления 29° и обладает большой склонностью к переохлаждению, оставаясь продолжительное время в жидком состоянии при комнатной температуре.

В данной работе основным объектом служили монокристаллы цинка диаметром 0,8 мм и кадмия диаметром 0,6 мм, выращенные методом зонной кристаллизации (⁴). Для стандартизации состояния поверхности и улучшения контакта при галлировании монокристалльные образцы подвергались травлению в 75 % растворе азотной кислоты в течение 5 сек. Металлический галлий наносился на поверхность тонким слоем. Пленка галлия составляла не более 1 % от веса образца, что, учитывая очень незначительную растворимость цинка в галлии, практически исключало возможность растворяющего действия покрытия на прочностные свойства монокристаллов. Для лучшей воспроизводимости галлированные образцы отжигались в течение 1 часа при температуре 150°.

Изучалась закономерность хрупкого разрушения монокристаллов с различной исходной ориентацией плоскости скольжения относительно оси образца ($15^\circ \leq \chi_0 \leq 80^\circ$). Исследование проводилось путем одноосного растяжения образцов с постоянной скоростью удлинения при комнатной температуре.

Галлированные монокристаллы цинка, растягиваемые со скоростью 20 % · мин⁻¹, показали значительное понижение прочности и хрупко разрушались, давая скол по плоскости базиса, во всем диапазоне исследованных ориентировок. На рис. 1 представлена зависимость предельной величины кристаллографического сдвига a_m , разрывных нормальных N_m и скалывающих S_m напряжений от начальной ориентации плоскости базиса χ_0 галлированных монокристаллов цинка. Из рис. 1 следует, что закон Зонке о постоянстве нормальных напряжений при разрыве не соблюдается, как это и было показано В. И. Лихтманом, Л. А. Кочановой и Л. С. Брюхановой (⁵) для случая хрупкого разрушения амальгамированных монокристаллов цинка. Наши экспериментальные данные подтверждают правильность выдвинутого В. И. Лихтманом и Е. Д. Шукиным (⁶) условия постоянства произведения нормального и скалывающего напряжений при хрупком отрыве, т. е. условия

$$N_m S_m = \text{const} = K^2, \quad \text{где } K = \gamma \sqrt{G\sigma/L}, \quad (1)$$

здесь G — модуль сдвига $\approx 3 \cdot 10^{11}$ дин·см⁻² для цинка; σ — поверхностное натяжение цинка ($\sim 10^3$ эрг·см⁻²); L — диаметр исследуемых монокри-

таллов (в нашем случае $L = 0,8$ мм) и γ — безразмерный множитель, который можно вычислить, определив значение K для хрупкого разрушения монокристаллов в инактивной среде при низкой температуре. Нами были проведены соответствующие опыты по разрушению монокристаллов цинка различных ориентировок в жидком азоте, рассчитано $K = 216 \text{ Г} \cdot \text{мм}^{-2}$ и по формуле (1) определен коэффициент $\gamma = 0,36$. Рассчитав $K = 106 \text{ Г} \cdot \text{мм}^{-2}$ для галлированных монокристаллов по данным, приведенным на рис. 1, и разрешив это уравнение относительно σ , можно приближенно оценить для них эту величину; оказалось, что $\sigma = 200 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$, т. е. поверхностное натяжение цинка на вновь образующихся в процессе деформации поверхностях снижается в присутствии жидкого галлия примерно в 5 раз.

Из рис. 1 видно, что величина предельного кристаллографического сдвига до разрыва α_m для галлированных монокристаллов цинка не превышает 3,6% даже для малых углов χ_0 , когда она максимальна. Этот сдвиг α_m для всех ориентировок оказывается на порядок меньше, чем в аналогичных случаях с амальгамированными монокристаллами цинка (⁵), что связано, по-видимому, со спецификой действия галлия на цинк и условиями нанесения покрытия.

Действие галлия, так же как и других жидких металлических покрытий, связано с их сильной поверхностной активностью; механизм этого действия можно описать, по-видимому, следующим образом. Неоднородности сдвигообразования в процессе пластической деформации (дислокационные скопления) приводят к локальным концентрациям напряжений; головные дислокации скопления могут при этом объединиться и образовать полое ядро — зародыш будущей микротрещины (⁷). Такие полые ядра, выходящие на поверхность, обеспечивают быструю поверхностную миграцию атомов адсорбционно-активной среды — галлия внутрь кристалла.

Понижая свободную энергию поверхности зародышевых микрополостей, адсорбционный слой галлия облегчает их развитие; при этом же уровне скалывающих напряжений величина равновесных микротрещин становится больше. Вместе с тем, для того чтобы трещина стала неравновесной (наступление разрушения), достаточно меньших нормальных напряжений, или, что то же, при одинаковом уровне нормальных напряжений «опасная» (утрачивающая равновесность) трещина при наличии галлия меньше, чем в его отсутствие. Затем под действием нормальных напряжений трещина, достигшая опасных размеров, быстро распространяется по всей плоскости спайности, давая хрупкий разрыв. Таким образом, условие хрупкого разрушения достигается при значительно более низком уровне скалывающих и нормальных напряжений, что и приводит в присутствии сильной адсорбционно-активной среды к разрушению монокристаллов на ранних стадиях деформации.

На монокристаллах кадмия, имеющего такую же кристаллическую структуру, что и цинк, можно было бы ожидать, по аналогии с цинком, про-

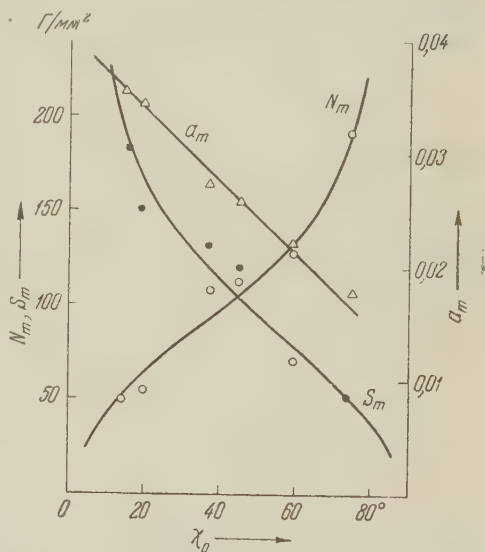


Рис. 1. Зависимость предельного кристаллографического сдвига α_m , разрывных нормальных N_m и складывающих S_m напряжений от начальной ориентации плоскости базиса χ_0 галлированных монокристаллов цинка. Скорость растяжения $20\% \cdot \text{мин}^{-1}$

явления хладноломкости при низких температурах. Однако монокристаллы кадмия настолько пластичны, что даже при температуре, близкой к абсолютному нулю (температура жидкого гелия), не обнаруживают хрупкого разрушения.

Нанесением на монокристаллы кадмия тонкой пленки жидкого галлия нам удалось осуществить и исследовать хрупкое разрушение этих монокристаллов по плоскости базиса в широком диапазоне ориентировок при комнатной температуре. Были рассчитаны нормальные и скалывающие напряжения в момент отрыва, а также предельный кристаллографический сдвиг a_m . Следует отметить, что для монокристаллов кадмия такие расчеты

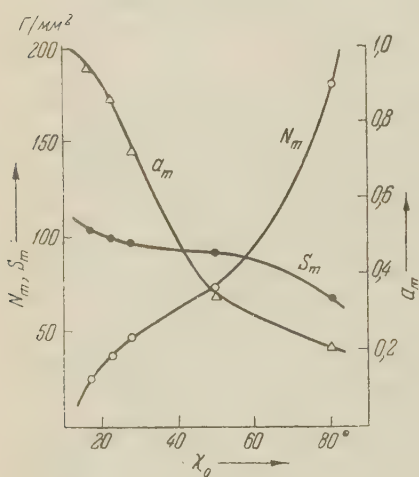


Рис. 2. Зависимость предельного кристаллографического сдвига a_m , разрывных нормальных N_m и скалывающих S_m напряжений от начальной ориентации плоскости базиса χ_0 галлированных монокристаллов кадмия. Скорость растяжения $200\% \cdot \text{мин}^{-1}$

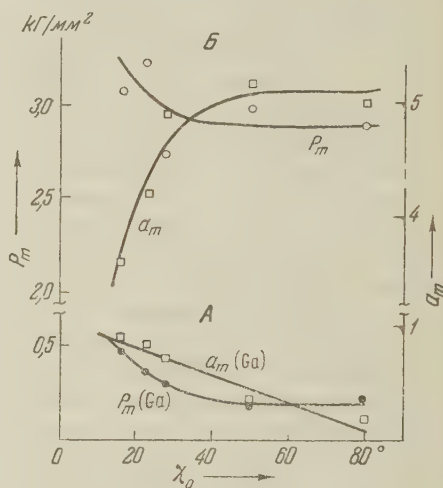


Рис. 3. Зависимость предельного кристаллографического сдвига a_m и разрывных напряжений P_m от начальной ориентации плоскости базиса χ_0 галлированных (А) и негаллированных (Б) монокристаллов кадмия. Скорость растяжения $200\% \cdot \text{мин}^{-1}$

удалось провести впервые; из данных, представленных на рис. 2, видно, что для монокристаллов кадмия, так же как и для монокристаллов цинка, закон Зонке не соблюдается. Хотя галлий и является сильно поверхностно-активным по отношению к кадмию, хрупкое разрушение монокристаллов кадмия по плоскости спайности (0001) происходит лишь после довольно значительных деформаций (несмотря на 10-кратное увеличение скорости растяжения по сравнению с цинком). Это объясняется, по-видимому, тем, что, благодаря большей пластичности монокристаллов кадмия, на ранней стадии деформации, несмотря на значительное снижение поверхностной энергии, величины приложенных скалывающих и нормальных напряжений оказываются недостаточными для того, чтобы обеспечить возможность развития зародышевой трещины до опасных размеров. По мере упрочнения при растяжении кристалла с достаточно большой скоростью уровень скалывающих и нормальных напряжений возрастает (на более поздней стадии деформации) до такой величины, при которой зародышевые микротрещины могут стать опасными.

Рис. 3 наглядно иллюстрирует, какое сильное воздействие оказывает галлий на деформационные и прочностные свойства монокристаллов кадмия. Из графика следует, что разрушение галлированных монокристаллов происходит при разрывных напряжениях и кристаллографических сдви-

, в среднем примерно в 10 раз меньших, чем для негаллированных монокристаллов.

Кафедра коллоидной химии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН, **111**, 1287 (1956). ² В. Н. Рожанский, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, ДАН, **116**, 769 (1957). ³ Н. В. Перцов, П. А. Ребиндер, ДАН, **123**, 1068 (1958). ⁴ В. И. Лихтман, Б. М. Масленников, ДАН, **67**, 1 (1949). ⁵ В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, Л. С. Брюханова, ДАН, **120**, 757 (1957). ⁶ В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, Усп. физ. наук, **66**, 213 (1958). ⁷ Е. Д. Щукин, В. И. Лихтман, ДАН, **124**, № 2, 307 (1959).

Л. А. ГРИБОВ

ИЗМЕНЕННАЯ СХЕМА ВЫЧИСЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ И ПОЛЯРИЗАЦИЙ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 18 IV 1959)

М. В. Волькенштейном ^(1,2) была предложена теория интенсивностей поляризации в колебательных спектрах многоатомных молекул, впоследствии уточненная и развитая им совместно с М. А. Ельяшевичем ⁽³⁻⁵⁾. Эта теория исходит из предположения о том, что дипольные моменты целого ряда молекул можно считать в довольно хорошем приближении составленными аддитивно из дипольных моментов всех химических связей, имеющих в молекуле, причем эта аддитивность (для дипольных моментов векторная) сохраняется при достаточно малых отклонениях от положения равновесия. В результате оказалось возможным в ряде случаев произвести расчет интенсивностей и поляризаций в инфракрасных спектрах сложных молекул, исходя из значений электрооптических параметров отдельных связей, получаемых из опытов с более простыми молекулами.

Однако употребляемая авторами расчетная схема, хотя и была в последние годы несколько упрощена в ряде зарубежных работ ⁽⁶⁻⁸⁾, все же продолжает оставаться довольно громоздкой и мало наглядной. Основным недостатком является необходимость вычисления частных производных дипольного момента молекулы по нормальным координатам в некоторой определенной прямоугольной системе координат, что существенно усложняет расчеты. Чрезвычайно затруднительным является также исследование в общем виде зависимостей интенсивностей и поляризаций от каких-либо параметров молекулы. Кроме того, переход к первому приближению в lento-оптической схеме резко увеличивает объем и без того громоздкой формул.

В настоящем сообщении в развитие идей Л. С. Маянца ⁽⁹⁾ предлагается более простой и наглядный метод расчета интенсивностей и поляризаций в и.-к. спектрах поглощения многоатомных молекул. При этом удалось избежать трудностей, связанных с вычислением частных производных дипольного момента молекулы по нормальным координатам, и с помощью простой формулы выразить вероятность перехода при поглощении через параметры молекулы и форму колебаний, что позволяет находить производные от интенсивностей и поляризаций по электрооптическим параметрам и параметрам матриц T^{-1} и U . Существенно также, что предлагаемая расчетная схема весьма удобна для использования электронно-счетных машин.

Как известно, интенсивность полосы поглощения соответствующей m -нормальному колебанию, характеризуется величиной $|(\partial \vec{\mu} / \partial Q_m)_0|^2 Q_{0m}^2$, где $(\partial \vec{\mu} / \partial Q_m)_0$ — производная от дипольного момента молекулы по m -нормальной координате, а Q_{0m} — соответствующая нулевая амплитуда. С другой стороны, $|(\partial \vec{\mu} / \partial Q_m)_0| Q_{0m} = \Delta \vec{\mu}_m$ есть изменение вектора дипольного момента молекулы при колебании данной формы. Поляризация п

сы поглощения определяется направлением $\vec{\Delta\mu}_m$, а интенсивность скалярным квадратом $|\vec{\Delta\mu}_m|^2$. Таким образом, задача сводится к нахождению $\vec{\mu}_m$ в нормальном колебании данной формы.

Следуя М. В. Волькенштейну, будем считать, что дипольный момент молекулы равен $\vec{\mu} = \sum_i \mu_i \mathbf{e}_i$, где μ_i — дипольный момент i -й связи и \mathbf{e}_i — направляющий вектор этой связи в равновесном состоянии. Тогда

$$\vec{\Delta\mu}_m = \sum_i \Delta\mu_{mi} \mathbf{e}_i + \sum_i \mu_i \Delta \mathbf{e}_{mi}. \quad (1)$$

В нулевом приближении валентно-оптической схемы положим, что дипольный момент связи является функцией только длины этой связи и не зависит от изменения других связей и углов. Следовательно, $\Delta\mu_{mi} = (\partial\mu_i / \partial q_i)_0 q_{mi}$.

В первом приближении необходимо учитывать, что дипольный момент связи в общем случае есть функция всех естественных координат молекулы, т. е. $\Delta\mu_{mi} = \sum_k \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial q_k} \right)_0 q_{km} + \sum_n \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial \gamma_n} \right)_0 \gamma_{mn}$. Здесь и ниже символом q обозначены естественные координаты изменения длин связей, а символом γ — совокупность естественных координат изменения валентных углов и различные неплоские координаты (поворот плоскостей относительно друг друга, координаты внутреннего вращения и т. д.).

Ограничимся пока нулевым приближением. Из (1) получим:

$$\vec{\Delta\mu}_m = \sum_i \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial q_i} \right)_0 q_{mi} \mathbf{e}_i + \sum_i \mu_i \Delta \mathbf{e}_{mi}. \quad (2)$$

Векторная сумма $\sum_i \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial q_i} \right)_0 q_{mi} \mathbf{e}_i$ легко вычисляется, так как равновесная конфигурация молекулы известна (\mathbf{e}_i заданы), а величины q_{mi} определяются из решения колебательной задачи. Производные $(\partial\mu_i / \partial q_i)_0$ обычно являются характерными для данной связи и могут быть взяты из расчета более простых молекул. Для вычисления суммы $\sum_i \mu_i \Delta \mathbf{e}_{mi}$ необходимо определить $\Delta \mathbf{e}_{im}$, т. е. повороты связей при колебаниях молекулы.

Пусть связь образуется двумя атомами 1 и 2. Тогда, как известно, изменение ее при колебаниях будет равно $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \Delta \mathbf{r}$, где \mathbf{r}_2 и \mathbf{r}_1 — векторы смещений соответствующих атомов из положений равновесия. С другой стороны, связь в молекуле может быть представлена вектором $s\mathbf{e}$ (s — равновесная длина связи). Изменение при колебаниях, $\Delta(s\mathbf{e}) = \Delta s \mathbf{e} + s \Delta \mathbf{e} = q\mathbf{e} + s \Delta \mathbf{e} = \Delta \mathbf{r}$, откуда

$$\Delta \mathbf{e} = \frac{\Delta \mathbf{r}}{s} - \frac{q}{s} \mathbf{e} = \frac{1}{s} (\Delta \mathbf{r} - q\mathbf{e}). \quad (3)$$

Естественные координаты выражаются через смещения атомов молекулы \mathbf{r}_i с помощью матрицы \mathbf{B} , элементы которой суть вектора с направляющими \mathbf{e}_i и \mathbf{f}_{ij} (\mathbf{f}_{ij} — вектор, перпендикулярный \mathbf{e}_i и лежащий в плоскости равновесного угла). Таким образом, $\left\| \frac{q}{\gamma} \right\| = \mathbf{B} \cdot \left\| \mathbf{r}_i \right\|$.

Матрица \mathbf{B} прямоугольная с N (N — число атомов в молекуле) столбцами и $3N - 6$ строками. Для определения \mathbf{r}_i по данным величинам естественных координат воспользуемся формулой $\left\| \mathbf{r}_i \right\| = \mathbf{M}^{-1} \tilde{\mathbf{B}}^T \left\| \frac{q}{\gamma} \right\|$ (см. (6-8)).

Здесь M^{-1} — диагональная квадратная матрица порядка N с элементами $1/m_i$; T — матрица, обратная к матрице кинематических коэффициентов (T^{-1}). Так как все смещения атомов, приводящие к изменению равновесной конфигурации молекулы, т. е. к колебаниям, должны полностью определяться $3N - 6$ независимыми внутренними координатами, то при наличии дополнительных соотношений между естественными координатами они должны быть учтены перед обращением матрицы кинематических коэффициентов, а в матрице \tilde{B} вычеркнуты строки, соответствующие зависимым координатам. Чтобы получить необходимые для вычислений $\Delta \mathbf{e}_i$ разности $\Delta \mathbf{r}_i$, достаточно почленно вычесть друг из друга отвечающие \mathbf{r}_{i2} и \mathbf{r}_{i1} строки матрицы $(M^{-1} \tilde{B} T)$, что, очевидно, равносильно умножению слева на некоторую матрицу C . Обозначим $CM^{-1} = \Delta M^{-1}$, тогда $\|\Delta \mathbf{r}_i\| = \Delta M^{-1} \tilde{B} T \left\| \begin{smallmatrix} q \\ \gamma \end{smallmatrix} \right\|$, и (3) получим

$$\Delta \mathbf{e}_i = \frac{1}{s_i} \left\{ \left[\Delta M^{-1} \tilde{B} T \left\| \begin{smallmatrix} q \\ \gamma \end{smallmatrix} \right\| \right]_{i \text{ стр}} - q_i \mathbf{e}_i \right\}. \quad (4)$$

Следовательно, $\Delta \mathbf{e}_i$ оказывается функцией всех естественных координат и представляется в виде векторной суммы всех \mathbf{e}_i и \mathbf{f}_{ij} молекул. Преимущество пользования формулой (4) заключается в том, что мы неходим поворот связи при колебаниях $\Delta \mathbf{e}_i$ как функцию всех естественных координат, в то время как в обычном нулевом приближении для упрощения расчетов частных производных $\Delta \mathbf{e}_i$ полагается не зависящим от координат рода q . Формулу (4) можно упростить, если учесть, что $\frac{1}{s_i} \left[\Delta M^{-1} \tilde{B} T \left\| \begin{smallmatrix} q \\ \gamma \end{smallmatrix} \right\| \right]_{i \text{ стр}} = \frac{1}{s_i} \left[\sum_l a_l \mathbf{e}_l + \sum_n b_n \mathbf{f}_{nm} \right]$, где a_l есть проекция $\Delta \mathbf{e}_i$ на \mathbf{e}_l . При $l = i$ $a_i = q_i$ и, следовательно, член $q_i \mathbf{e}_i$ не войдет в окончательное выражение для $\Delta \mathbf{e}_i$. Этот факт совершенно понятен, так как координата q не может, очевидно, изменить положение своей связи в пространстве. Значит, для вычисления $\Delta \mathbf{e}_i$ достаточно умножить $(\Delta M^{-1} \tilde{B} T)$ на столбец естественных координат с исключенной координатой q_i и взять i -ю строку. Впрочем, это делать необязательно, так как тогда $\vec{\Delta \mu}_m$ может быть записано в компактной матричной форме.

Обозначим $\{a_i\}$ строковую матрицу с элементами a_i . Сумму $\sum \mu_i \Delta \mathbf{e}_i$ представим в виде $\{\mu_i\} \|\Delta \mathbf{e}_i\|$ и $\|\Delta \mathbf{e}_{im}\| = S^{-1} (\Delta M^{-1} \tilde{B} T - \mathbf{E}) \left\| \begin{smallmatrix} q \\ \gamma \end{smallmatrix} \right\|_m$; S^{-1} — диагональная матрица порядка $N - 1$ с элементами $1/s_i$; \mathbf{E} — квадратная диагональная матрица порядка $N - 1$ с элементами \mathbf{e} . Матрица $(\Delta M^{-1} \tilde{B} T - \mathbf{E})$ будет прямоугольной с $N - 1$ строками и числом столбцов, равным числу независимых естественных координат. Выражение для $\vec{\Delta \mu}_m$ в матричной форме примет вид

$$\vec{\Delta \mu}_m = \left\{ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial q_i} \right)_0, 0 \right\} \left\| \begin{smallmatrix} \mathbf{E} & 0 \\ 0 & 0 \end{smallmatrix} \right\| \left\| \begin{smallmatrix} q \\ \gamma \end{smallmatrix} \right\|_m + \{\mu_i\} S^{-1} (\Delta M^{-1} \tilde{B} T - \mathbf{E}) \left\| \begin{smallmatrix} q \\ \gamma \end{smallmatrix} \right\|_m. \quad (5)$$

Так как вероятность перехода при поглощении выражается через нулевую амплитуду нормального колебания Q_{0m} , то в формуле (5) следует пользоваться нулевыми естественными координатами. Из решения колебательной задачи находится столбец естественных координат с точностью до постоянного множителя. Чтобы получить нулевые естественные координаты, достаточно умножить коэффициенты формы для данного нормального колебания на нормировочный множитель и нулевую амплитуду нормального колебания.

Следовательно, $\left\| \frac{q_0}{\gamma_0} \right\|_m = \left\| \frac{q}{\gamma} \right\|_m N_m Q_{0m}$, где, как известно, $N_m^2 = \frac{\omega_m^2}{\{q, \gamma\}_m U \left\| \frac{q}{\gamma} \right\|_m}$

$Q_{0m} = \sqrt{\frac{\hbar}{4h}} \frac{1}{\sqrt{\omega_m}}$. Отсюда $N_m Q_{0m} = \frac{\sqrt{\hbar \nu_m}}{\sqrt{\{q, \gamma\}_m U \left\| \frac{q}{\gamma} \right\|_m}}$ и, окончательно:

$$\Delta \vec{\mu}_m = \left[\left\{ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial q_i} \right)_0, 0 \right\} \begin{vmatrix} E & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} + \{\mu_i\} S^{-1} (\Delta M^{-1} \tilde{B} T - E) \right] \cdot \left\| \frac{q}{\gamma} \right\|_m \frac{\sqrt{\hbar \nu_m}}{\sqrt{\{q, \gamma\}_m U \left\| \frac{q}{\gamma} \right\|_m}}. \quad (6)$$

Как видим, $\Delta \vec{\mu}_m$ выражается через векторы e_i и f_{ij} . Для колебаний раз-
ной формы необходимо только подставить соответствующие ν_m и $\left\| \frac{q}{\gamma} \right\|_m$.
Выражение в квадратных скобках остается для всех нормальных колебаний
данной молекулы неизменным. Выражение (6) по своей форме очень удобно
для проведения расчетов на электронно-счетных машинах. Множитель $\hbar \nu_m$
не влияет на направление $\Delta \vec{\mu}_m$ и, значит, поляризация поглощенного све-
та не будет зависеть от частоты колебания.

Формула (6), как легко видеть, дает возможность вычислять частные
производные от интенсивностей и поляризаций по электрооптическим па-
раметрам и параметрам матриц T^{-1} и U . При этом необходимо находить
производные от частот и форм колебаний. Соответствующие методы были
разработаны Л. С. Маянцем^(10, 11). При переходе к первому приближе-
нию валентно-оптической схемы в формуле (6) изменится только член

$\sum_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial q_i} \right)_0 q_i e_i$. Из выражения для $\Delta \vec{\mu}_m$ видно, что колебание может быть ха-
рактеристичным по поляризации тогда, когда оно характеристично по
форме, а по интенсивности только тогда, когда имеется характеристич-
ность и по частоте и по форме одновременно.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю
благодарность Л. С. Маянцу, постоянными консультациями которого я
имел возможность воспользоваться.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Гоступило
15 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Волькенштейн, ДАН, **30**, 784 (1941). ² М. Волькенштейн, ЖЭТФ, **11**, 642 (1941). ³ М. Ельяшевич, М. Волькенштейн, J. of Phys; **9**, 101 (1944). ⁴ М. Волькенштейн, М. Ельяшевич, ЖЭТФ, **15**, 124 (1945). ⁵ М. Волькенштейн, М. Ельяшевич, Б. Степанов, Колебания молекул **2**, М.—Л., 1949. ⁶ B. L. Crawford, W. H. Fletcher, J. Chem. Phys., **19**, 141 (1951). ⁷ D. A. Long, Proc Roy Soc. London, A **217**, 203 (1953). ⁸ S. M. Ferigle, A. Weber, Canad. J. of Phys., **32**, 799 (1954). ⁹ Л. С. Маянец, ЖЭТФ, **19**, 627 (1949). ¹⁰ Л. С. Маянец, Тр. Физ. инст. АН СССР им. П. А. Лебедева, **5**, 63 (1951). ¹¹ Л. С. Маянец, Оптика и спектроскопия, **5**, 378 (1958).

Э. А. КАНЕР и Ф. Г. БАСС

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ РАДИОВОЛН НАД ИДЕАЛЬНО ПРОВОДЯЩЕЙ ПЛОСКОСТЬЮ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 8 IV 1959)

1. Работа посвящена вычислению статистических характеристик электромагнитного поля, распространяющегося в среде с малыми случайными флуктуациями $\delta\epsilon$ диэлектрической проницаемости $\epsilon = \langle \epsilon \rangle + \delta\epsilon$ над идеально проводящим полупространством. Поверхность раздела предполагается плоской, а среда над поверхностью — статистически однородной, т. е. мы считаем, что $\langle \epsilon \rangle$ и $\langle \delta\epsilon^2 \rangle$ не зависят от времени и координат. Источник излучения (диполь с моментом \mathbf{d}) расположен на высоте z_0 от поверхности раздела. Начало координат совпадает с проекцией диполя на плоскость раздела, ось Oz направлена вдоль проекции прямой, соединяющей диполь с точкой наблюдения $\mathbf{r}(L, 0, z)$. Мы ограничимся рассмотрением флуктуаций крупного масштаба, когда характерный радиус корреляции l велик по сравнению с длиной радиоволны λ .

Для полного статистического описания электромагнитного поля необходимо найти вид функции распределения случайных компонент поля и ее параметры — средние значения полей и средний квадрат флуктуационной составляющей.

Аналогичная задача в безграничной среде рассматривалась во многих работах (см., например, (1)). Граница раздела приводит к резкому возрастанию относительных флуктуаций вблизи интерференционных минимумов регулярной составляющей поля. Изложению результатов теоретического рассмотрения этого вопроса посвящено настоящее сообщение.

Исходными являются уравнения Максвелла:

$$\text{rot rot}(\mathbf{E} + \vec{\xi}) - k^2(\langle \epsilon \rangle + \delta\epsilon)(\mathbf{E} + \vec{\xi}) = \mathbf{p}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0), \quad (1)$$

где $\vec{\mathcal{E}} = \mathbf{E} + \vec{\xi}$ — полное поле; $\mathbf{E} = \langle \vec{\mathcal{E}} \rangle$ — регулярная и $\vec{\xi}$ — флуктуационная составляющие; $k = \omega/c$; $\mathbf{p} = 4\pi k^2 \mathbf{d}$; $\langle \epsilon \rangle$ можно положить равным единице.

В случае флуктуаций крупного масштаба можно пренебречь поляризационными поправками (1), т. е. положить $\text{rot rot} = -\Delta$. Усредняя уравнение (1), получаем

$$\Delta \mathbf{E} + k^2(\mathbf{E} + \langle \xi \delta \epsilon \rangle) = -\mathbf{p}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2)$$

В этом уравнении мы удержали малое слагаемое $\langle \xi \delta \epsilon \rangle$, поскольку оно обеспечивает затухание среднего поля на бесконечности*.

Вычитая (2) из (1), находим

$$\Delta \vec{\xi} + k^2 \vec{\xi} = -k^2 \mathbf{E} \delta \epsilon. \quad (3)$$

* Пренебрежение этим слагаемым приводит к противоречию с законом сохранения энергии, так как амплитуда регулярной составляющей уменьшается за счет перехода ее энергии в энергию флуктуаций при рассеянии на неоднородностях.

Граничные условия обычные: $E_- = \xi_- = \partial \xi_+ / \partial z = \partial E_+ / \partial z = 0$ на границе раздела, где знак минус относится к горизонтальной компоненте поля, а знак плюс — к вертикальной. Этот метод статистического описания в применении к задачам распространения волн был развит в работах И. М. Лифшица с сотр. (2).

2. Решение уравнения (3) имеет вид

$$\xi_{\pm}(\mathbf{r}) = k^2 \int_{z' \geq 0} d\mathbf{r}' \varphi_{\pm}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') E_{\pm}(\mathbf{r}') \delta \varepsilon(\mathbf{r}'), \quad (4)$$

где φ_{\pm} — функция Грина оператора $\Delta \varphi + k^2 \varphi = 0$ с граничными условиями $\partial \varphi_+ / \partial z = 0$ и $\varphi_- = 0$ соответственно.

Из формулы (4) следует, что на достаточно больших расстояниях от источника при любом законе распределения $\delta \varepsilon$ компоненты ξ распределены нормально:

$$f(\xi_r, \xi_i) = (\pi ab)^{-1} \exp[-(\xi_r^2/a^2) - (\xi_i^2/b^2) + (2q\xi_r\xi_i/ab)], \quad (5)$$

где $\xi = \xi_r + i\xi_i$, $a^2 = 2(1 - q^2)\langle \xi_r^2 \rangle$, $b^2 = 2(1 - q^2)\langle \xi_i^2 \rangle$, $q = \frac{\langle \xi_r \xi_i \rangle}{(\langle \xi_r^2 \rangle \langle \xi_i^2 \rangle)^{1/2}}$.

Можно показать, что в дальней зоне, где $L \gg kl^2$, $q \ll 1$, $a^2 \simeq l^2$. При этом вдали от интерференционных минимумов среднего поля ($|E^2| \gg \langle |\xi^2| \rangle$) фаза φ и относительная амплитуда $A/|E| = |E + \xi|/|E|$ электромагнитного поля $A \exp(i\varphi)$ распределены по Гауссу с одинаковой дисперсией σ :

$$\sigma = \langle \delta \varphi^2 \rangle = \langle \delta A^2 \rangle / |E|^2 = \langle |\xi^2| \rangle / 2|E|^2. \quad (6)$$

Вблизи минимумов амплитуда распределена по закону Релея ($f(x) = x \exp(-x^2/2)$), а фаза равномерно. При этом

$$\langle \delta \varphi^2 \rangle = \pi^2/3, \quad \langle (\ln A - \langle \ln A \rangle)^2 \rangle = \pi^2/24, \quad (7)$$

флуктуации фазы и логарифма амплитуды не малы и не зависят от флуктуационных характеристик среды и конкретного вида поля.

3. Таким образом, для полного статистического описания электромагнитного поля достаточно найти среднее (регулярное) поле и среднеквадратичные флуктуации $\langle \xi_r^2 \rangle$, $\langle \xi_i^2 \rangle$ и $\langle \xi_r \xi_i \rangle$ для каждой из компонент поля. Приводимые ниже формулы для $\langle |\xi^2| \rangle$ справедливы при выполнении следующих неравенств*:

$$1 \ll kl \ll \sqrt{kL}, \quad z, z_0 \ll L. \quad (8)$$

В дальней зоне

$$E_{\pm}(\mathbf{r}) = p_{\pm} \varphi_{\pm}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0), \quad (9)$$

где φ_{\pm}^* отличается от φ_{\pm} тем, что вместо k в выражение (5) входит эффективная постоянная распространения κ , равная

$$\kappa = k + 1/4 \langle \delta \varepsilon^2 \rangle ik^2 l, \quad (10)$$

учитывающая ослабление регулярного поля за счет рассеяния на флуктуациях.

Из формул (4), (6) и (9) нетрудно найти средние квадраты флуктуаций фазы и амплитуды. Все вычисления удается провести при произвольном виде функции корреляции

$$\langle \delta \varepsilon(\mathbf{r}) \delta \varepsilon(0) \rangle = \langle \delta \varepsilon^2 \rangle W(|x|/l_{||}, |y|/l_{||}, |z|/l_{\perp}),$$

* Характерные радиусы корреляции (размеры неоднородностей) в тропосфере по данным работы (3) $l \sim 3 \div 30$ м, и в сантиметровом диапазоне волн $\lambda \sim 0,1$ м на расстояниях $L > 10$ км указанные неравенства хорошо выполняются ($kl \sim 10 \div 100$, $\sqrt{kL} > 10^3$).

где $l_{||}$ и l_{\perp} — радиусы корреляции соответственно в плоскости и по нормали к границе раздела. В случае, когда $W(\mathbf{r})$ распадается на произведение функций от трех координат,

$$\sigma_{\pm} = \frac{\langle \delta \varepsilon^2 \rangle k^2 \bar{l}_{||} L}{4 [\mp \cos(2kz_0/L)]} \int_0^1 dt \left\{ 1 + \frac{1}{2} W\left(\frac{2zt + 2z_0(1-t)}{l_{\perp}}\right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} W\left(\frac{|2zt - 2z_0(1-t)|}{l_{\perp}}\right) \pm \cos(2kz_0/L) [W(2zt/l_{\perp}) + W(2z_0t/l_{\perp})] \right\}, \quad (11)$$

где $\bar{l}_{||} = \int_0^{\infty} W(x/l_{||}) dx$. Эта формула * справедлива вдали от нулей среднего поля при $\langle \delta \varepsilon^2 \rangle k^2 \bar{l}_{||} L \ll (1 \pm \cos(2kz_0/L))$.

На краю первого интерференционного максимума, где

$$\left(\frac{2kz_0}{L}\right)^2 \ll 1, \quad \sigma_{-} = \frac{1}{8} \frac{\langle \delta \varepsilon^2 \rangle}{\langle z z_0 \rangle^2} \bar{l}_{||} L^3 I_{-}, \quad \sigma_{+} = \frac{1}{8} \langle \delta \varepsilon^2 \rangle k^2 \bar{l}_{||} L I_{+}, \quad (12)$$

где I_{\pm} означает интеграл по t в формуле (11), в котором $\cos(2kz_0/L)$ надо заменить на $1 - 2(kz_0/L)^2$ для I_{-} и на единицу для I_{+} .

Из формул (12) видно, что при $(2kz_0/L)^2 \ll 1$ флуктуации в горизонтально поляризованной волне не зависят от частоты и возрастают с расстоянием значительно быстрее (пропорционально $\sigma_{-} \sim L^3$), чем при вертикальной поляризации ($\sigma_{+} \sim \omega^2 L$). «Горизонтальные» флуктуации значительно больше «вертикальных»:

$$\frac{\sigma_{-}}{\sigma_{+}} = \left(\frac{L}{kz_0}\right)^2 \frac{I_{-}}{I_{+}} \gg 1. \quad (13)$$

4. С помощью формул (4) и (9) сравнительно легко определить корреляционные соотношения между флуктуациями фаз и относительными флуктуациями амплитуд в двух различных точках пространства. В дальней зоне эти флуктуации равны

$$\langle \delta \varphi_1 \delta \varphi_2 \rangle = \langle \delta A_1 \delta A_2 \rangle / |E_1 E_2| = K.$$

Если приемники с координатами $\mathbf{R}_1(L, -b/2, z-d/2)$, $\mathbf{R}_2(L, b/2, z+d/2)$ расположены в плоскости, параллельной плоскости yz (случай поперечной корреляции), причем $z, z_0 \gg l_{\perp}$, корреляционная функция имеет вид

$$K_{\pm} = \frac{\langle \delta \varepsilon^2 \rangle k^2 L \bar{l}_{||} \cos(kz_0 d/L)}{4 [\cos(kz_0 d/L) \pm \cos(2kz_0/L)]} \int_0^1 dt \cdot W\left(\frac{bt}{l_{||}}\right) W\left(\frac{td}{l_{||}}\right). \quad (14)$$

Из этой формулы видно, что декорреляция флуктуаций в поперечном направлении имеет место на расстояниях порядка соответствующих корреляционных радиусов l_{\perp} и $l_{||}$.

Продольная корреляция, определяемая как корреляция флуктуаций фазы и амплитуды в двух точках $(L, 0, z_0)$ и $(L + \Delta, 0, z_0)$, расположенных на расстоянии Δ друг от друга на одной прямой с излучателем простирается на значительно большее расстояние ($\Delta \sim kl^2$), чем поперечная. При $\Delta \gg kl^2$ $K_{\pm} \sim 1/\sqrt{\Delta}$.

* Аналогичная формула, полученная В. В. Менем, В. И. Горбачем и С. Я. Браун из качественных соображений, давая правильную зависимость от L и ω , неправильно описывает высотную зависимость при $z, z_0 \lesssim l_{\perp}$.

В области применимости «квадратичной» формулы корреляционные функции $K_- \sim L^3$, $K_+ \sim L$, т. е. ведут себя также, как и средние квадраты флуктуаций в одной точке.

5. Исследованные выше эффекты увеличения относительных флуктуаций электромагнитного поля над идеально проводящей плоской границей раздела по сравнению с безграничной средой связаны с интерференционной структурой поля над плоскостью, т. е. с уменьшением регулярной составляющей за счет интерференции прямой и отраженной волн. С этой точки зрения естественно ожидать, что при распространении радиоволн вокруг искривленной поверхности (круглая Земля) в области геометрической тени должен наблюдаться экспоненциальный закон роста флуктуаций с расстоянием — в соответствии с экспоненциальным убыванием регулярного поля.

Заметим, что если поверхность раздела не обладает достаточно высокой проводимостью, интерференционные эффекты и связанное с ними увеличение относительных флуктуаций будут менее отчетливо выражены.

В случае конечной, но достаточно большой электропроводности границы раздела различие в законах возрастания относительных флуктуаций с расстоянием для горизонтальной и вертикальной поляризации при $(2kzz_0/L)^2 \ll 1$ уменьшается. Это связано с тем, что при относительно малых высотах фаза коэффициента отражения для вертикально поляризованной волны резко меняется от 0 до π , а амплитуда остается близкой к единице. В этом случае и вертикальная составляющая регулярного поля убывает пропорционально L^{-2} , а не $\sim L^{-1}$, как в случае идеальной проводимости. Флуктуации вертикальной и горизонтальной компонент растут с расстоянием по одному и тому же закону ($\sim L^3$). Наконец, если модуль коэффициента отражения не близок к единице, флуктуации в этой области должны возрастать с расстоянием L быстрее, чем L , но медленнее, чем L^3 .

Авторы искренне признательны чл.-корр. АН УССР С. Я. Брауде за полезные обсуждения затронутых здесь вопросов.

Институт радиофизики и электроники
Академии наук УССР

Поступило
4 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Обухов, Изв. АН СССР, сер. геофиз., 2, 155 (1953); Л. А. Чернов, Распространение радиоволн в среде со случайными неоднородностями, Изд. АН СССР, М., 1958; R. V. Mischke, A. D. Wheelon, Proc. IRE, 43, 1437, 1450 (1955).
² И. М. Лифшиц, Л. Н. Розенцвейг, ЖЭТФ, 16, 967 (1946); И. М. Лившиц, М. И. Каганов, В. М. Цукерник, Уч. зап. Харьковск. гос. унив., матем. фак., 2, 41 (1950).
³ G. Vignbaum, H. E. Bussey, Proc. IRE, 43, Tr. физ. 1412 (1955).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

С. Б. ИОФФЕ, Н. М. ДРИЧКО, И. А. ПРОКОФЬЕВА и В. М. СОБОЛЕВ
**НАБЛЮДЕНИЕ ХРОМОСФЕРЫ НА ДИСКЕ И НА КРАЮ СОЛНЦА
В ИЗЛУЧЕНИИ К-ЛИНИИ ИОНИЗОВАННОГО КАЛЬЦИЯ
С ПОМОЩЬЮ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННО-ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ФИЛЬТРА**

(Представлено академиком В. П. Линником 20 IV 1959)

Наблюдение хромосферы на диске и на краю Солнца с помощью интерференционно-поляризационных фильтров (и.п.ф.) получило значительное распространение. В СССР сеть астрономических обсерваторий службы Солнца оснащена специальными хромосферными телескопами, созданными на основе применения и. п. ф. с очень узкой полосой пропускания (¹⁻³). Результаты наблюдений систематически публикуются в журнале «Солнечные данные» в виде таблиц и ежедневных карт.

Применение и. п. ф. в сочетании с мощными солнечными телескопами дает возможность получить новый ценный материал о тонкой структуре хромосферы и протуберанцев и о движениях в них (^{4, 5}).

Наибольшее распространение получили наблюдения с помощью и.п.ф. в линии H_{α} водорода. Однако не менее важными были бы наблюдения в линии K ионизованного кальция. К сожалению, трудности, возникающие при создании и.п.ф. с очень узкой полосой пропускания для этой области спектра, не давали возможности осуществить фильтры с требуемыми характеристиками. Появившиеся недавно пленочные поляризаторы (⁶) создали предпосылки для разработки нужного и.п.ф. Относительно малая длина световой волны и неблагоприятное в данном случае увеличение показателя двойного лучепреломления у кварца и исландского шпата сильно осложнили задачу.

Фильтр для линии K ионизованного кальция, разработанный в Институте кристаллографии Академии наук СССР, позволил наблюдать лишь интенсивные кальциевые протуберанцы на краю диска (⁷). На приведенных в статье фотографиях изображение диска Солнца закрыто диафрагмой.

Изготовленный в Гарвардской обсерватории фильтр (⁸), имеющий ширину полосы пропускания 4 \AA , может, по-видимому, позволить наблюдать в лучшем случае лишь протуберанцы. В сообщении (⁸) не дается описания полученного экспериментального материала.

С. Б. Иоффе и Н. М. Дричко разработали новый и.п.ф. для линии K ионизованного кальция, обладающий полосой пропускания шириной около $0,5\text{ \AA}$. Примененная методика изготовления позволила получить фильтр, имеющий высокие оптические характеристики. Поляроиды использовались пленочные, того же типа, что и в и. п. ф. Института кристаллографии.

Пробные наблюдения с нашими и.п.ф. $0,5\text{ \AA}$, проведенные в Пулковке в период с 20 по 24 III 1959 г. на горизонтальном солнечном телескопе, дали возможность получить контрастную богатую деталями картину кальциевых образований в линии $K\text{Ca}^+$ в различных местах диска Солнца и на краю.

И.п.ф. ставился в прямом фокусе инструмента перед фокальной плоскостью. Пучок диафрагмировался до 25 см , что при фокусном расстоянии $17,5\text{ м}$ соответствовало относительному отверстию $1 : 70$. Диаметр изображения Солнца составлял 16 см . И.п.ф. работал при температуре $37,2^\circ$ и центрировался при этом на центр линии $K\text{Ca}^+$.

Приводим полученные снимки.

Рис. 1 (рис. 1—3 см. на вклейке к стр. 772) представляет собой снимок протуберанца и хромосферы на краю, полученный 21 III 1959 г. Выдержка на пленке РФ-3 составляла 1 сек. Диск Солнца не диафрагмировался.

На рис. 2 приводится снимок хромосферных образований, видимых в линии K на диске Солнца вблизи края. Снимок сделан 21 III с выдержкой 0,1 сек. Светлые флоккулы очень контрастны.

На рис. 3 (снимок получен 23 III с выдержкой 0,1 сек.) видны флоккулы вблизи центра диска. Несмотря на то, что в указанные дни небо было покрыто слабыми циррусами и качество изображения было плохим, флоккулы видны очень контрастно, что говорит о высоких качествах и.п.ф., о малом количестве рассеянного света в нем. Эти первые пробные наблюдения с и.п.ф. для линии KCa^+ показали, что такие и.п.ф. могут с успехом применяться в сети службы Солнца в хромосферных телескопах наряду с и.п.ф. для линии $H\alpha$, уже широко используемыми службой Солнца.

Новый и.п.ф. для линии KCa^+ в сочетании с большими солнечными телескопами может использоваться для исследований тонкой структуры хромосферы как на диске Солнца, так и на краю, а также для изучения движений в протуберанцах.

Авторы выражают благодарность акад. В. П. Линнику за интерес к работе.

Поступило
7 IV 1959

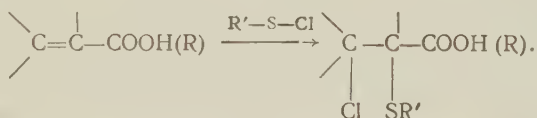
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Б. Иоффе, И. А. Прокофьева, М. С. Эйгенсон, ДАН, **75**, 629 (1950). ² С. Б. Иоффе, Тр. сессии, посвящен. памяти акад. С. И. Вавилова, М., 1953, стр. 343. ³ С. Б. Иоффе, М. М. Домбровская, Опт.-мех. пром., № 12, 17 (1958). ⁴ В. А. Крат, И. А. Прокофьева, Изв. Главн. астр. obs., № 152 (1954). ⁵ И. А. Прокофьева, Изв. Главн. астр. obs., № 155 (1955). ⁶ Г. И. Дистлер, Кристаллография, **1**, в. 2, 218 (1956). ⁷ А. Б. Гильварг, Г. И. Дистлер, Е. А. Макарова, ДАН, **100**, № 6, 1067 (1955). ⁸ R. Dunn, Astr. J., **58**, 2, 38 (1953).

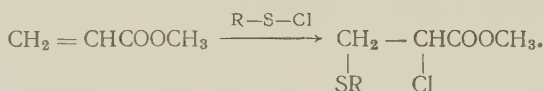
М. Г. ЛИНЬКОВА, Н. Д. ПАТРИНА и академик И. Л. КНУНЯНЦ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКИЛСУЛЬФЕНХЛОРИДОВ К ПРОИЗВОДНЫМ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

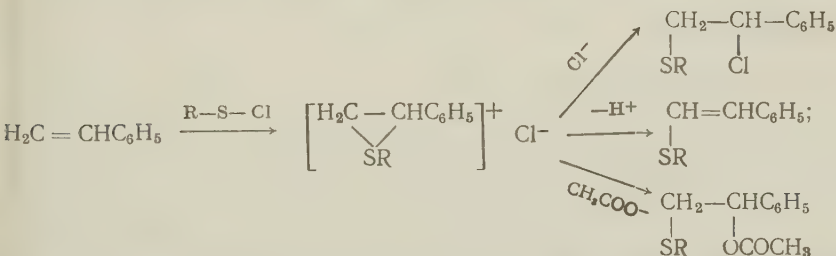
Ранее нами было показано, что алкилсульфенхлориды легко присоединяются к акриловым кислотам и их производным в соответствии с полярностью исходных реагентов с образованием α -алктио- β -хлорзамещенных кислот типа (1):



Поэтому оказалось необходимым проверить данные работы Бринтцингера (2), в которой автор продуктам присоединения алкилсульфенхлоридов к метиловому эфиру акриловой кислоты приписывает строение α -хлор- β -алктиопроизводных пропионовой кислоты



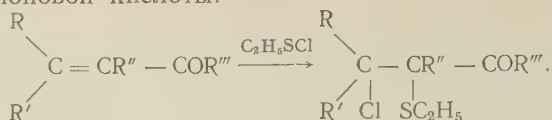
Именно это строение приписывается автором, несмотря на подробно исследованные им же реакции сульфенхлоридов с соединениями, содержащими подвижной атом водорода, такими как малоновый эфир, ацетоуксусный эфир, сероводород, цианистый водород и др., которые подтверждают общепринятую поляризацию сульфенхлоридов $\text{R}-\text{S}^+\rightarrow\text{Cl}^-$. Караш, изучавший присоединение 2,4-динитрофенилсульфенхлорида к олефинам, показал, что это присоединение идет по правилу Марковникова в соответствии с поляризацией сульфенхлоридов, где отрицательный заряд сосредоточен на атоме хлора (3). Анализируя результаты кинетики реакции присоединения сульфенхлоридов к олефинам, автор предлагает следующий механизм реакции (4)



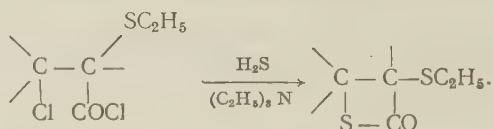
причем в зависимости от условий представляется возможным выделение предпочтительно одного из трех соединений или всех параллельно.

Дальнейшие наши исследования реакции присоединения сульфенхлоридов к производным акриловой кислоты вновь подтвердили ранее выска-

занные нами положения и опровергли данные Бринтцингера. Как оказалось, присоединение этилсульфенхлорида к акриловой, метакриловой, диметилакриловой кислотам, к акрилонитрилу и хлорангидриду и этиловому эфиру диметилакриловой кислоты идет с образованием β -хлор- α -алктиопроизводных пропионовой кислоты:

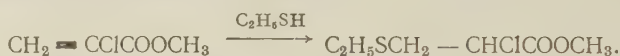


При этом присоединение этилсульфенхлорида идет очень легко к эфирам, труднее к кислотам и нитрилам и всего труднее к хлорангидридам (⁴). Из хлорангидридов β -хлор- α -алктиопроизводных пропионовых кислот с сероводородом были получены соответствующие β -пропиотиолактоны (⁵)

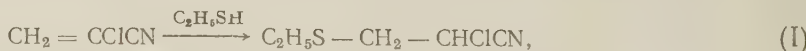


При ином порядке присоединения сульфенхлоридов образование β -пропиотиолактонов было бы невозможным. При действии оснований на этиловый эфир β, β -диметил- β -хлор- α -этилтиопропионовой кислоты происходит отрыв хлористого водорода с образованием этилового эфира β, β -диметил- α -этилтиоакриловой кислоты.

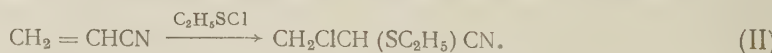
В 1958 г. Гундерман присоединением этилмеркаптана к метиловому эфиру α -хлоракриловой кислоты действительно получил метиловый эфир α -хлор- β -этилтиопропионовой кислоты (⁶)



Температура кипения полученного таким образом метилового эфира α -хлор- β -этилтиопропионовой кислоты совпала с температурой кипения препарата, полученного Бринтцингером присоединением этилсульфенхлорида к метиловому эфиру акриловой кислоты. На основании этого Гундерман без достаточных оснований согласился с Бринтцингером, что при действии сульфенхлоридов на акриловые системы алктиогруппа фиксируется в β -, а атом хлора в α -положении. Для того чтобы окончательно внести ясность в данный вопрос, нами были специально приготовлены α -хлор- β -этилтиопропионитрил (I) и α -этилтио- β -хлорпропионитрил (II) и сопоставлены их свойства. Присоединением этилмеркаптана к α -хлоракрилонитрилу (⁷) получался



а присоединением этилсульфенхлорида к акрилонитрилу получался



Оказалось, что оба соединения имеют одну и ту же температуру кипения, близкие показатели преломления и удельные веса, но по химическим свойствам резко отличаются друг от друга. Так, I остается без изменения при продолжительном хранении; даже при действии ацетата натрия в метаноле при комнатной температуре хлористый водород от него не отщепляется. Однако II при хранении самопроизвольно теряет хлористый водород (кислая реакция на конго, изменение показателя преломления), а с ацетатом натрия в тех же условиях почти нацело отщепляет хлористый водород с образованием β -алктиоакрилонитрила. Инфракрасные спектры соединений I и II также различны (см. рис. 1 и 2).

Таким образом, становится ясным, что отрицательный заряд в алкилсульфенхлоридах сосредоточен на атоме хлора и что алкилсульфенхлориды присоединяются к акриловым системам в согласии с указанной поляризацией, образуя α -алктиопроизводные.

Экспериментальная часть

Хлорангидрид α -метил- α -этилтио- β -хлорпропионовой кислоты. К 8,6 г (0,1 моля) метакриловой кислоты в 30 мл CCl_4 прибавляли при охлаждении водой 9,65 г (0,1 моля) этилсульфенхлорида

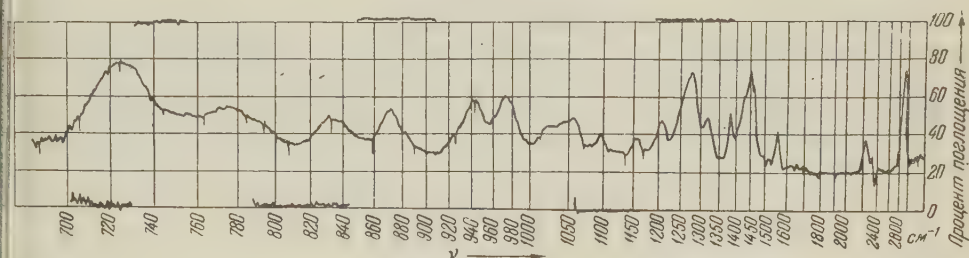


Рис. 1. И.-к. спектр α -хлор- β -этилтиопропионитрила (I)

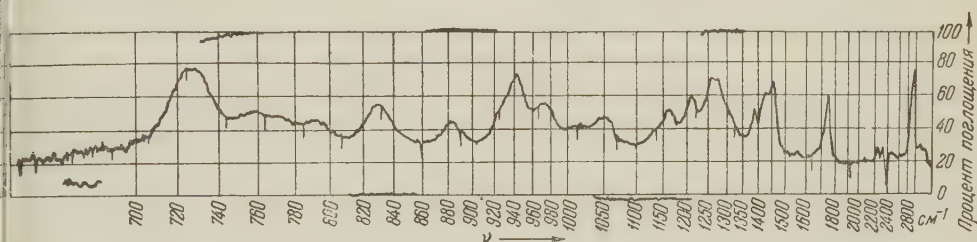


Рис. 2. И.-к. спектр α -этилтио- β -хлорпропионитрила (II)

рида, оставляли на 2 часа при комнатной температуре и нагревали на водяной бане с 36 г (0,3 моля) тионилхлорида. Получили 14 г хлорангидрида α -метил- α -этилтио- β -хлорпропионовой кислоты, т. кип. $110^\circ/5-6$ мм, n_D^{20} 1,5097, уд. вес 1,239.

Найдено %: С 35,18; Н 4,74
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{OS}$. Вычислено %: С 35,8; Н 4,97.

α -Этилтио- β -хлорпропионитрил. К 53 г (0,1 моля) акрилонитрила в 25 мл абс. эфира прибавляли 9,65 г (0,1 моля) этилсульфенхлорида, оставляли при комнатной температуре до следующего дня. Получили после удаления растворителя 10 г α -этилтио- β -хлорпропионитрила, выход 75%, т. кип. $89-90^\circ/5-6$ мм, n_D^{20} 1,5063, уд. вес 1,171; MR найдено 38, вычислено 37,95.

Найдено %: С 39,96; Н 5,08
 $\text{C}_6\text{H}_9\text{NSCl}$. Вычислено %: С 40,20; Н 5,35.

β -Этилтио- α -хлорпропионитрил получен по методу Гундермана (?), т. кип. $89-90^\circ/5-6$ мм, n_D^{20} 1,4955, уд. вес 1,151; MR найдено 37,91, вычислено 37,95.

Хлорангидрид β,β -диметил- β -хлор- α -этилтиопропионовой кислоты. К 10 г (0,1 моля) диметилакриловой кислоты в 25 мл CCl_4 прибавляли 10 г (0,1 моля) этилсульфенхлорида в 25 мл CCl_4 . Смесь оставляли до следующего дня. Прибавляли 36 г (0,3 моля) тионилхлорида и нагревали на водяной бане до прекращения выделения SO_2 и HCl .

Получили хлорангидрид β,β -диметил- β -хлор- α -этилтиопропионовой кислоты, выход 72%, т. кип. 92—93°/5—6 мм.

К 6 г хлорангидрида диметилакриловой кислоты в тех же условиях присоединяли 5 г этилсульфенхлорида. Полного обесцвечивания сульфенхлорида не наблюдалось даже при непродолжительном нагревании смеси, выход хлорангидрида β,β -диметил- β -хлор- α -этилтиопропионовой кислоты не превышал 30%.

Найдено %: С 39,19; Н 5,46
C₇H₁₂OC₂Cl₂S. Вычислено %: С 39,07; Н 5,58.

Этиловый эфир β,β -диметил- α -этилтиоакриловой кислоты. 5,7 г (0,03 моля) этилового эфира β,β -диметил- β -хлор- α -этилтиопропионовой кислоты растворяли в 10 мл метилового спирта и прибавляли по каплям 20 мл 2N раствора NaOH в метиловом спирте. Щелочная реакция сразу исчезала. После упаривания спирта остаток растворяли в эфире, промывали водой и сушили над сульфатом магния. Получили 3 г этилового эфира β,β -диметил- α -этилтиоакриловой кислоты. Т. кип. 115—116°/15 мм.

Найдено %: С 57,29; Н 8,60; S 17,35
C₉H₁₆O₂S. Вычислено %: С 57,44; Н 8,51; S 17,02.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
20 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Л. Кнунянц, М. Г. Линькова, П. Г. Игнатёнок, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 1, 54. ² H. Brintzinger, M. Langheck, Chem. Ber., 87, № 3, 325 (1954). ³ N. Kharash, Ch. M. Buess, J. Am. Chem. Soc., 71, 2724 (1949), C. G. Moore, M. Porter, J. Chem. Soc., 1958, 2890. ⁴ W. L. Orr, N. Kharash, J. Am. Chem. Soc., 75, 6030 (1953); 78, 1201 (1956). ⁵ М. Г. Линькова, Н. Д. Патрина, И. Л. Кнунянц, ДАН, 127, №3 (1959). ⁶ K. D. Gundermann, R. Thomas, Chem. Ber., 91, 1330 (1958). ⁷ K. D. Gundermann, F. Michael, Ann., 578, 45 (1952).

Член-корреспондент АН СССР Г. А. РАЗУВАЕВ, Г. Г. ПЕТУХОВ
и Б. Г. ЗАТЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕДАЧИ ФЕНИЛ-РАДИКАЛОВ

В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ мы использовали обмен фенил-радикалов бензолом для доказательства появления в некоторых радикальных процессах свободного фенил-радикала. Наличие такого обмена, идущего по «эстафетной» реакции, можно обнаружить с помощью меченых соединений:



Там же отмечалось, что взаимодействие радикалов с растворителем происходит не всегда. В присутствии мелкоизмельченных металлов радикалы могут реагировать друг с другом на поверхности металлов и не переходить в объем растворителя.

В настоящей работе мы исследовали распад некоторых соединений, дающих фенил-радикалы (нитрозоацетоанилид, йодистый дифенил-йодоний, двойную соль фенилдиазония с хлористым цианином) в растворе меченого бензола в присутствии металлической ртути.

Как известно, нитрозоацетоанилид в растворе четыреххлористого углерода в присутствии ртути образует хлорид фенилртути ⁽²⁾. Эту реакцию мы провели в среде бензола, меченого C^{14} . Навеска нитрозопроизводного (5,5 г) в растворе меченого бензола (32 г, активность 825 имп/мин.) энергично взбалтывалась со ртутью (20 г) при 35—40° в течение 4 час. В основном нитрозоацетоанилид реагировал с бензолом. Выделенный дифенил (1,5 г, выход 58%) состоял из фенил-радикалов нитрозосоединения и бензола (активность дифенила 373 имп/мин., т.е. 45% фенил-радикалов из бензола). Но все же частично шла реакция взаимодействия радикалов со ртутью.

Полученный в реакции ацетат фенилртути переводился в хлорид, который после многократной перекристаллизации (выделено 0,15 г) оказался неактивным. При разложении нитрозоацетоанилида над свежевосстановленной медью в среде меченого C^{14} бензола существенного изменения в изотопном составе полученного дифенила обнаружено не было.

Аналогичные результаты были получены с йодистым дифенилйодонием. Как показано Реутовым с сотрудниками ⁽³⁾, из солей дифенилйодония и ртути в различных средах легко получают органические соединения ртути. Мы проводили реакцию между йодистым дифенилйодонием (4 г) в меченом бензоле (40 г, активность 1026 имп/мин.) при энергичном взбалтывании со ртутью (10 г) при 80° в течение 24 час., выделено после реакции 1,2 г (выход 15%) йодистой фенилртути, которая в своем составе практически не содержала активности. Получающийся в этих условиях йодбензол (2,4 г или 60%) также был неактивным.

Таким образом, растворитель бензол не принимал участия в реакции. Йодистая фенилртуть образуется из йодистого дифенилйодония, а не из йодбензола, который получается при его распаде. Это подтверждается еще и тем, что из йодбензола и ртути, как показала проверка, в тех же условиях йодистая фенилртуть не образуется. При фотораспаде (облучении лампой ПРК-2 в течение 180 час.) (2 г) в меченом C^{14} бензоле (45 г, активность

1470 имп/мин.) были выделены дифенил (0,15 г, выход 20%) и йодбензол (0,49 или 24%). Выделенный дифенил содержал активность 3165 имп/мин., т. е. 47% исходной активности бензола, а йодбензол почти не содержал активности.

Предварительно было проверено, что между йодбензолом (4 г) и бензолом (15 г, активность 1000 имп/мин.) при облучении обмена фенил-радикалами не происходит. Йодбензол после 160-часового освещения оставался неактивным.

Последним примером взято разложение двойной соли $(C_6H_5N_2)_2ZnCl_4$ в среде меченого бензола при 80° (табл. 1).

Таблица 1

Реакция $(C_6H_5N_2)_2ZnCl_4$ с бензолом при 80° за 10 час.

№ опыта	Взято в реакцию				Выделено из реакции							
	$(C_6H_5N_2)_2ZnCl_4$	Бензол		добавка металла, г	хлорбензол			дифенил				
		г	актив- ность, имп/м		г	выход, %	актив- ность имп/мин.	г	образо- ван., %	актив- ность, имп/мин.	фениль- ные ради- калы из бензола, %	
1	10	35	290	—	1,9	35,5	нет	0,18	10,0	120	41,4	
2	10	35	632	27Hg	2,0	37,2	нет	0,19	10,5	247	39,0	
3	10	35	452	27Hg	2,1	39,1	нет	0,19	10,5	172	38,2	
4	10	35	—	30n (Hg) Na	2,1	39,1	—	0,15	8,1	—	—	
5	10	35	290	3Zn	1,9	35,5	нет	0,18	10,0	117	40,2	
6	10	35	275	1,5Cu	1,8	33,5	нет	0,13	7,0	118	42,5	

Основным продуктом этой реакции был хлорбензол, после тщательной очистки практически неактивный. Кроме того, при этом получается небольшое количество дифенила. По изотопному составу последнего было установлено, что в его образовании участвовали фенил-радикалы бензола и фенилдиазония.

Чтобы решить вопрос — образуются ли при этом свободные радикалы — мы провели разложение двойной диазосоли в присутствии металлической ртути (опыты 3, 4). Однако нам не удалось обнаружить образования соединений фенилртути. Точно так же отрицательные результаты получались при замене ртути на амальгаму натрия (опыт 4).

Мы полагали, что натрий, соединяясь с хлором, может повышать выход фенил-радикалов. Как показали опытные данные, добавка как ртути, так и амальгамы натрия совсем не оказывает влияния на выходы хлорбензола и дифенила.

Точно так же на реакцию распада двойной диазониевой соли в бензоле не сказывается добавка металлов цинка (опыт 5), меди (опыт 6).

Таким образом, во всех исследованных нами случаях не было обнаружено появления свободных фенил-радикалов.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
13 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

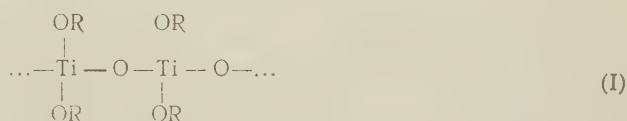
- ¹ Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Б. Г. Затеев, ДАН, 127, № 2 (1959)
² W. A. Waters J., 113 (1937). ¹ О. А. Реутов, О. А. Птицына, Ху Хун Вен, ДАН, 122, 825 (1958).

А. Л. СУВОРОВ и С. С. СПАСКИЙ

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БУТИЛПОЛИТИТАНАТА СО СТИРОЛОМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 5 III 1959)

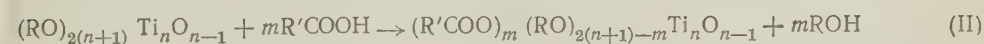
Среди полимерных титансодержащих соединений наиболее хорошо изученными являются полимеры, получаемые путем гидролиза или поликонденсации эфиров ортотитановой кислоты и содержащие неорганическую цепочку из атомов титана и кислорода, обрамленную органическими группами:



Значительно хуже изучены титансодержащие полимеры, получаемые путем полимеризации непредельных титанорганических соединений или их сополимеризации с виниловыми мономерами. Существуют патентные данные (¹⁻³) о возможности сополимеризации с ненасыщенными мономерами непредельных эфиров ортотитановой кислоты, а также алкоксититанацилатов $(\text{RO})_n\text{Ti}(\text{OCOR}')_{4-n}$, содержащих непредельные ацильные группы. Легко полимеризуются виниловые эфиры ортотитановой кислоты, такие как дивинилдизопропилтитанат $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Ti}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$, тетрастирилтитанат $\text{Ti}(\text{OCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)_4$ и другие, которые получают при взаимодействии алкилортотитанатов с энолизирующимися альдегидами или кетонами (⁴). Этим исчерпываются имеющиеся в литературе сведения о полимеризации и сополимеризации органических соединений титана.

Как видно из приведенных данных, до сих пор изучались реакции полимеризации и сополимеризации только мономерных (т. е. содержащих один атом титана в молекуле) титанорганических соединений. Нам казалось интересным выяснить возможность сополимеризации с виниловыми мономерами титансодержащих полимеров типа (I), в которых часть обрамляющих групп является непредельными. Данные о синтезе и сополимеризации таких соединений в литературе отсутствуют.

Для получения непредельного продукта поликонденсации типа (I) мы использовали легкость замещения алкокси-групп в алкилполититанатах ацильными остатками. Как было показано Бойдом (⁵), при нагревании алкилполититаната с жирной кислотой, предпочтительно с длинной цепью, в вакууме происходит замещение алкильных групп ацильными, и выделяется соответствующий спирт



Проведя подобную реакцию между бутилполититанатом (средняя степень поликонденсации $n = 12$) и коричной $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$ или фу-

рилакриловой $C_4H_3CH=CHCOOH$ кислотами в различных соотношениях, мы получили непредельные ацильные производные типа (II) с отношением $R'COO : Ti$, равным в опытах с коричной кислотой 13 : 12 и 6 : 12, и в опытах с фурилакриловой кислотой 12 : 12 и 6 : 12. Полученные продукты представляли собой воскообразные или канифолеобразные (в зависимости от количества введенной кислоты) вещества. Эти соединения при нагревании со стиролом при 100—150° в присутствии 1—2% перекиси бензоила вступают в реакцию сополимеризации, образуя прозрачные полимеры красно-коричневого цвета. Эти полимеры не растворяются в таких растворителях как ацетон, бензол, толуол; в бензоле и толуоле происходит набухание. Интересным фактом является устойчивость полученных полимеров к действию воды. В отличие от бутилполититаната и его ацильных производных, полученные сополимеры не претерпевают видимых изменений при длительном (до трех месяцев) хранении в воде, действии кипящей воды и нагреванием с водным ацетоном.

В качестве примера приведем получение непредельного производного бутилполититаната ($n = 12$) и коричной кислоты с соотношением $C_6H_5CH=CHCOO : Ti = 13 : 12$ и сополимеризацию этого вещества со стиролом.

Экспериментальная часть

Исходный бутилполититанат получен гидролизом бутилортотитаната $Ti(OC_4H_9)_4$ в бутиловом спирте (6). К раствору 36,7 г бутилортотитаната (1 моль) в 100 мл безводного бутанола медленно при энергичном перемешивании прибавлялся раствор 1,85 г воды (0,95 моля) в 40 мл бутанола. По окончании прибавления всего раствора реакционная смесь нагревалась при перемешивании в течение часа при 60—65° (температура бани), после чего растворитель отгонялся (окончательно в вакууме при 5 мм и 180°). Полученный очень вязкий прозрачный полимер желто-оранжевого цвета имел среднюю степень поликонденсации « n », равную 12.

Найдено %: TiO_2 36,28; 36,29
 $(C_4H_9O)_{26}Ti_{12}O_{11}$. Вычислено %: TiO_2 36,23

12 г этого бутилполититаната смешивались с 8,7 г коричной кислоты (т. пл. 133°) и смесь нагревалась при 150° и 15—20 мм давления. Отгоняющийся бутиловый спирт собирался в охлаждаемом приемнике; было собрано практически теоретическое количество (4,2 г) бутилового спирта. Окончательное удаление спирта производилось нагреванием при 150—160° и 2 мм давления. Полученный продукт представлял собой канифолеобразное вещество, растворимое в органических растворителях. Согласно данным анализа, на 12 атомов титана в нем приходилось 13 остатков коричной кислоты.

Найдено %: Ti 15,85; 15,89; C 55,88; 56,05; H 5,70; 5,77
 $(C_4H_9O)_{13}(C_6H_5CH=CHCOO)_{13}Ti_{12}O_{11}$. Вычислено %: Ti 15,95; C 56,13; H 5,76

2 г этого продукта растворялись в 3 мл стирола, добавлялось 1—2% перекиси бензоила, и смесь нагревалась в шкафу при 100° в течение нескольких дней, в результате чего получался твердый прозрачный полимер красно-коричневого цвета. При проведении реакции сополимеризации при 140—150° смесь теряет текучесть уже через 2 часа и полностью затвердевает в течение 2—3 дней. Полученный таким путем полимер не гидролизуются водой и водным ацетоном и не растворяется в ацетоне, бензоле и толуоле. Экстрагирование полистирола и не вступивших в реакцию исходных веществ толуолом, высушивание остатка и его анализ показывают, что

то вещество является сополимером, а не продуктом дальнейшей конденсации титановых соединений.

Найдено %: Ti 9,68; 9,73; C 73,31; 74,14; H 5,79; 5,80.

Эти данные показывают возможность получения сополимеров на основе виниловых мономеров и полтитаноксановых соединений, содержащих непредельные органические группы.

Институт химии
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
18 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

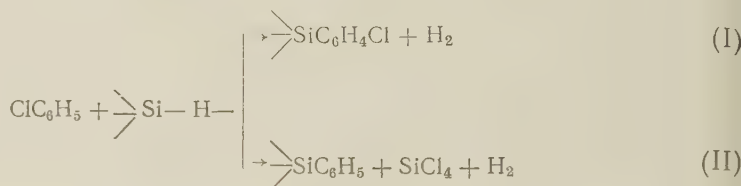
¹ Rothrock, Ам. пат. 2258718; Chem. Abstr., **36**, 595 (1942). ² Брит. пат. 733224; Chem. Abstr., **49**, 16464 (1955). ³ Герм. пат. 881508; Chem. Zbl., **1956**, 1168. ⁴ J. Haslam, Ам. пат. 2708205; Chem. Abstr., **50**, 4211 (1956). ⁵ T. Boyd, J. Polymer Sci., **7**, 591 (1951). ⁶ T. Boyd, Ам. пат. 2689858; Chem. Abstr., **49**, 667 (1954).

Е. А. ЧЕРНЫШЕВ, Ли ГУАН-ЛИАН и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ*

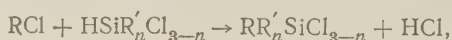
Известны и широко используются следующие методы синтеза кремний-органических ароматических мономеров: а) замещение арильным радикалом атома хлора или RO-группы действием металлорганических соединений на хлор- или алкоксисиланы, б) прямое действие арилгалогенидов на кремний-содержащие контактные массы (прямой синтез) и в) взаимодействие гидрид-силанов с ароматическими соединениями при повышенных температуре (200—500°) и давлении (в присутствии или без катализатора) (1-4):

$\text{>SiH} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{>SiC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$. Реакция гидридсиланов с хлористыми арилами по последнему методу в присутствии катализатора может идти в двух направлениях (5)



При проведении реакции без катализатора ($t = 400\text{—}500^\circ$; $p = 5\text{—}7,5$ атм.) она протекает только по схеме (II) (1). Во всех патентах, посвященных этой реакции подчеркивается, что хотя бы часть реакционной смеси должна находиться в жидкой фазе. Проведению реакции в газовой фазе посвящены лишь два патента (6,7), причем в обоих указывается, что осуществление реакции требует наличия катализаторов (медного или палладиевого). Данные этих двух патентов, а также увеличение выхода фенилтрихлорсилана при использовании в прямом синтезе смеси хлорбензола и HCl (8) (последний с Si образует HSiCl_3) или смеси хлорбензола и HSiCl_3 (9) показали, что реакция $\text{HSiCl}_3 + \text{ClC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{Cl}_2\text{SiC}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$ принципиально осуществима в газовой фазе.

И действительно, нами обнаружено, что при увеличении температуры реакционной зоны до $550\text{—}700^\circ$ хлорарилы хорошо конденсируются с гидридсиланами при атмосферном давлении в газовой фазе:



где R — ароматический радикал, $\text{R}' = \text{CH}_3$ или C_2H_5 , $n = 0, 1$.

Реакция проводится пропусканием смеси хлорарила и гидридсилана через нагретую пустую кварцевую трубку. В работе использовалась трубка диаметром ~10 мм и длиной рабочей части 150 см. Применение катализаторов, или даже фарфоровой или стеклянной насадки приводило к снижению выходов продуктов конденсации.

Полученный конденсат разгонялся на колонке 40 т.т. В случае, например, реакции получения фенилтрихлорсилана из хлорбензола и трихлор-

* Краткое изложение метода было опубликовано в статье (10).

силана анализ конденсата проводился следующим образом. Фракция I (т. к. 31—33°) соответствовала трихлорсилану. Фракция II (т. кип. 33—55°) являлась смесью трихлорсилана и SiCl_4 ; количество HSiCl_3 определялось в ней по активному водороду, остаток принимался за SiCl_4 . Фракция III (т. кип. 55—58°) соответствовала SiCl_4 . Фракция IV (т. кип. 58—78°) являлась смесью SiCl_4 и бензола; содержание SiCl_4 в ней определялось по гидролизруемому хлору. Иногда проводился анализ всей фракции до 80°. HSiCl_3 определялся по активному водороду; SiCl_4 по гидролизруемому хлору за вычетом HSiCl_3 , остаток соответствовал бензолу. Оба метода давали практически одинаковые результаты. Фракция 80—132° являлась смесью бензола и хлорбензола; количество хлорбензола оценивалось по удельному весу смеси. Фракция 134—199° являлась смесью

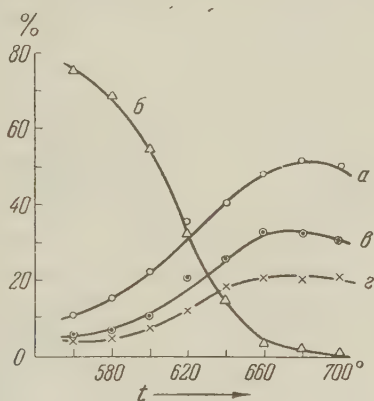


Рис. 1. Зависимость степени конверсии HSiCl_3 и выходов продуктов конденсации от температуры; время контакта $\tau = 15,7$ сек.; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} : \text{HSiCl}_3 = 2 : 1$; а — $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$; б — HSiCl_3 ; в — SiCl_4 ; з — C_6H_6

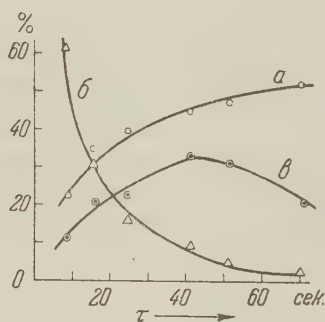


Рис. 2. Влияние времени контакта на степень конверсии HSiCl_3 и выход $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ и SiCl_4 ; температура реакционной зоны 620°; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} : \text{HSiCl}_3 = 2 : 1$. а — $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$; б — HSiCl_3 ; в — SiCl_4

хлорбензола и фенилтрихлорсилана; количество последнего оценивалось по количеству гидролизующего хлора. Фракция 199—202° соответствовала фенилтрихлорсилану. Подобным же образом проводился анализ иных конденсатов.

Для реакции получения фенилтрихлорсилана $\text{HSiCl}_3 + \text{ClC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{Cl}_3\text{SiC}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$ нами изучено влияние температуры реакционной зоны, времени контакта и соотношения исходных реагентов на степень конверсии HSiCl_3 и выходы продуктов конденсации. Влияние температуры реакционной зоны представлено на рис. 1.

Нахождение в продуктах реакции значительных количеств SiCl_4 и бензола показывает, что наряду с основной реакцией образования фенилтрихлорсилана взаимодействие HSiCl_3 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ проходит и по другой схеме с образованием вышеуказанных веществ: $\text{HSiCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$. Однако четыреххлористого кремния получается всегда больше в молярном отношении, чем бензола, т. е. он образуется еще и по иной схеме. Проведенный анализ газообразных продуктов реакции показал, что они состоят почти нацело из HCl и H_2 . Молярные количества водорода соответствуют избыточному над бензолом молярному количеству SiCl_4 , такому, как если бы последний образовался по реакции $4\text{HSiCl}_3 \rightarrow 3\text{SiCl}_4 + \text{Si} + \text{H}_2$. Таким образом, наряду с реакциями взаимодействия HSiCl_3 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ проходит реакция пиролиза HSiCl_3 , причем, например, при 700° пиролитическому расщеплению подвергается около 10% исходного трихлорсилана. Наличие в газообразных продуктах реакции лишь ничтожных количеств метана, этана, этилена, пропана, пропилена, бутана, бутена и амиленов и

незначительное отложение углерода на стенках реакционной трубки говорит о том, что пиролиз хлорбензола идет в очень малой степени. Влияние времени контакта на полноту конверсии трихлорсилана и выходы SiCl_4 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ представлено на рис. 2.

Увеличение времени контакта способствует более плавной конверсии трихлорсилана, а отсюда и увеличению выхода $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$. Оказалось, что максимальный выход $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ (52%) одинаков при разных температурах, но его можно достичь при 680° при $\tau = 15,7$ сек., а при 620° при $\tau = 70$ сек. Естественно, что при работе на максимальный выход при уменьшении температуры реакционной зоны уменьшается и производительность аппарата. Рис. 3 показывает, что оптимальное отношение хлорбензола и трихлорси-

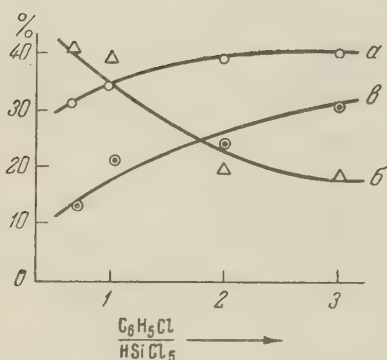


Рис. 3. Влияние изменения отношения исходных реагентов $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} : \text{HSiCl}_5$ на степень конверсий HSiCl_3 и выходы $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ и SiCl_4 . Температура реакционной зоны 620° . Время контакта $\tau = 23,6$ сек. α — $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$; б — HSiCl_3 ; б — SiCl_4 .

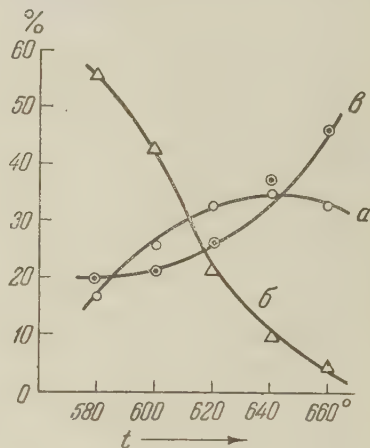


Рис. 4. Влияние температуры реакционной зоны на степень конверсии $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ и выходы $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_2\text{Cl}_2$ и CH_3SiCl_3 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} : \text{CH}_3\text{SiHCl}_2 = 2 : 1$; время контакта $\tau = 30$ сек. α — $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_2\text{Cl}_2$; б — $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$; б — CH_3SiCl_3 .

лана равно 2 : 1. Увеличение его с 2 : 1 до 3 : 1 практически не влияет на выход фенилтрихлорсилана, но приводит к увеличению количества образующегося четыреххлористого кремния.

С учетом полученных результатов мы провели исследование оптимальной температуры реакции синтеза фенилметилдихлорсилана: $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$. Отношение хлорбензола к метилдихлорсилану было выбрано равным 2 : 1, а время контакта $\tau = 30$ сек., что дает достаточно высокую производительность аппарата.

Оказалось, что взаимодействие хлорбензола с метилдихлорсиланом протекает принципиально по тем же схемам, что и с трихлорсиланом. Параллельно с реакцией образования фенилметилдихлорсилана проходит реакция образования бензола и метилтрихлорсилана: $\text{C}_3\text{HSiHCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$. Нахождение в газообразных продуктах реакции значительного количества водорода и отложение кремния на стенках реакционной трубки указывают на прохождение реакции пиролиза $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ подобной пиролизу HSiCl_3 . Повышение температуры реакционной зоны выше 650° приводит к заметному образованию $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ наряду с $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_2\text{Cl}_2$ (при 640° не замечено образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$, при 660° он составляет до 10% от веса образовавшегося $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3\text{CH}_3$). Полученные результаты представлены на рис. 4. Максимальный выход фенилметилдихлорсилана был достигнут при 640° и равнялся 35%.

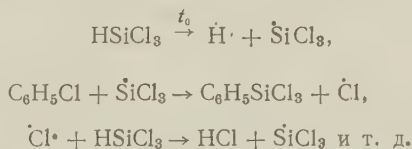
Таким образом, метод получения фенилтрихлорсилана и фенилметилдихлорсилана высокотемпературной конденсацией гидридсиланов с хлорбензолом имеет преимущество перед методом конденсации гидридсиланов с ароматическими соединениями в жидкой фазе, не только в простоте аппаратного оформления, но и в более высоких выходах указанных соединений.

Реакция высокотемпературной конденсации была распространена и на другие хлорарилы, в частности на α -хлорнафталин и *n*-дихлорбензол. При 640° выход нафтилтрихлорсилана достиг 60%, а нафтилметилдихлорсилана при 640° — 50%. Обращает на себя внимание тот факт, что выходы нафтилсиланхлоридов выше, чем соответствующих фенилсиланхлоридов. Кроме того оказалось, что в случае синтеза нафтилсиланхлоридов образование метилтетрахлористого кремния проходит в значительно меньшей степени, чем для фенилсиланхлоридов; образование нафталина также незначительно.

n-Дихлорбензол также успешно вступает в конденсацию с гидридсиланами в газовой фазе. Так, при 640°, времени контакта 30 сек. и соотношении $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 : \text{HSiCl}_3 = 1 : 1$ выход хлорфенилтрихлорсилана составил 30%, а выход хлорфенилметилдихлорсилана в тех же условиях 20%. В обоих случаях реакция частично проходила по обеим связям C — Cl *n*-дихлорбензола с образованием бис-хлорсиланбензолов. В работе выходы образовавшихся соединений даны на исходный гидридсилан.

Приведенные в данной статье результаты, а также успешное прохождение реакции конденсации с гидридсиланами ряда других $\text{RC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ позволяет утверждать, что высокотемпературная конденсация хлорариллов с гидридсиланами в газовой фазе является новым методом синтеза кремнийорганических ароматических мономеров.

Высокая температура реакционной зоны, а также успешное прохождение реакции именно в пустой трубке, т. е. при минимальной величине поверхности стенок, заставляет предположить, что реакция носит радикальный характер. Образование различных веществ, например, при реакции HSiCl_3 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ можно представить хотя бы следующим образом:



Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило
22 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Baggy, I. W. Gilkey, D. E. Hook, Ind. and Eng. Chem., **51**, № 2, 131 (1959).
- ² Е. А. Чернышев, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 630.
- ³ Г. Н. Мальнова, Е. П. Михеев и др., ДАН, **117**, № 4, 623 (1957).
- ⁴ Г. Н. Мальнова, Е. П. Михеев и др., ДАН, **123**, 693 (1958).
- ⁵ А. Багги, Ам. пат. 2626266; Chem. Abstr., **48**, 7636 (1954).
- ⁶ D. Mohler, J. E. Sellers, Ам. пат. 259836; Chem. Abstr., **47**, 3875 (1953).
- ⁷ Англ. пат. 782333; Chem. Abstr., **52**, 3859 (1958).
- ⁸ С. А. Голубцов, в сборн. Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, JL, 1958.
- ⁹ Sada kishi Yama da, Яп. пат. 220 (55); Chem. Abstr., **50**, 16852 (1956).
- ¹⁰ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономоренко, С. И. Садык-заде, Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, № 8.

С. М. ШТЕХЕР, С. М. СКУРАТОВ, В. К. ДАУКШАС и Р. Я. ЛЕВИНА *

ТЕПЛОТЫ ГОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКАНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 13 IV 1959)

Для многих классов углеводородов, в отличие от других органических соединений, в настоящее время имеется большое количество надежных экспериментальных данных по различным физико-химическим свойствам и, в частности, по теплотам горения.

Наличие этого экспериментального материала позволило создать и проверить ряд аддитивных схем, дающих возможность рассчитать значения различных физико-химических свойств для тех углеводородов, для которых опытные данные отсутствуют. Значение таких схем не требует пояснений, если учесть громадное, непрерывно растущее число синтезированных углеводородов. Точность, с которой та или иная аддитивная схема может предсказать значения физико-химических свойств соответствующих веществ, зависит, разумеется, от положенных в ее основу допущений и тщательности учета всех межатомных и межмолекулярных взаимодействий, которые имеют место в этих веществах.

Наиболее простым классом углеводородов являются алканы, в молекулах которых имеются ординарные связи С—С и связи С—Н. Однако нельзя считать все С—С и все С—Н связи эквивалентными по тем вкладам, которые они вносят в те или иные физико-химические свойства. Построенная на этом предположении схема была бы очень проста, но заведомо не могла бы отразить различия в физико-химических свойствах изомеров. Отсюда ясна необходимость более тщательной классификации связей С—С и С—Н.

В настоящее время имеется большое количество аддитивных схем; пользуясь которыми можно с той или иной степенью точности рассчитать теплоты горения (и ряд других физико-химических свойств) алканов (¹⁻¹⁰).

Наиболее последовательной по подходу является схема, предложенная В. М. Татевским (⁵). В этой схеме вводится представление о десяти подтипах связей С—С в алканах в зависимости от того, являются ли участвующие в образовании связи углеродные атомы первичными, вторичными, третичными или четвертичными. Этот подход учитывает в основном взаимодействия непосредственно несвязанных атомов в молекулах алканов и позволяет отразить опытный материал с точностью не меньшей, чем точность опытных данных.

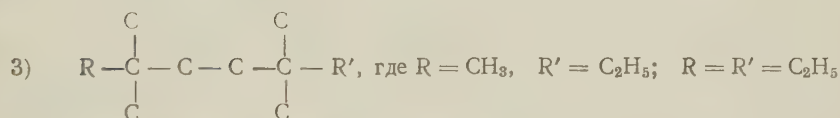
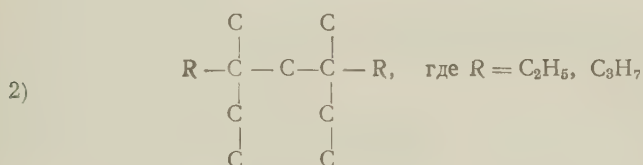
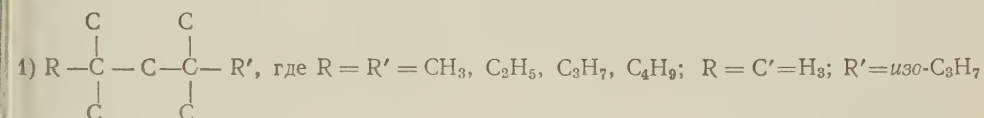
Ограничиваясь рассмотрением только теплот горения в жидком состоянии при 25°, можно отметить, что из 44 алканов, для которых имелась возможность сравнения вычисленных по схеме В. М. Татевского значений с опытными данными, среднее расхождение составляет $\pm 0,5$ ккал/моль. Резкие отклонения опытных (¹¹) и вычисленных значений наблюдаются лишь в трех случаях: 2,2,4-триметилпентан (2,12 ккал/моль), 2,2,3,4-тетраметилпентан (1,77 ккал/моль) и 2,2,4,4-тетраметилпентан (5,22 ккал/моль). Все эти случаи расхождений можно объяснить тем, что схема расчета не учитывает

* В работе по синтезу и очистке объектов исследования принимали участие Л. В. Федорчук и И. Баух.

ваает взаимодействия заместителей (метильных групп), расположенных в положении 2,2,4 или 2,2,4,4 (в последнем случае взаимодействие должно быть в два раза большим). На то, что такое взаимодействие должно существовать, указывалось еще Тейлором, Пигнассо и Россини (¹); неоднократно это явление отмечалось В. М. Татевским.

Поскольку имелся только один пример алкана с замещением в положении 2,2,4,4, на котором можно было отметить эти отклонения опытной величины от расчетной, интересно было выяснить, будут ли наблюдаться подобные отклонения для других алканов, содержащих эту группировку, и будет ли величина этих отклонений постоянной или окажется зависимой от строения остальных частей молекулы. Кроме того, интересно было бы определить теплоту горения таких соединений, где четвертичные атомы С разделены не одной, а двумя метиленовыми группами. Для этих структур расчетная величина теплоты горения должна совпадать с опытной.

В связи с этим в настоящей работе определялась теплота горения углеводородов следующего строения:



Все исследовавшиеся нами соединения были получены по двухкратной реакции Гриньяра — Вюрца. Подробности синтеза и значения физико-химических констант синтезированных веществ частично опубликованы (¹²⁻¹⁴) и частично будут опубликованы в ближайшие годы. После синтеза все исследуемые вещества тщательно очищались и перегонялись на колонке. После разгонки все вещества хроматографировались над силикагелем.

Количественное определение чистоты по кривым плавления* было проведено лишь для двух веществ: 2,2,5,5-тетраметилгептана и 3,3,6,6-тетраметилоктана (остальные из исследуемых веществ, за исключением 2,2,4,4-тетраметилпентана, стеклуются). Чистота этих соединений оказалась равной $99,4 \pm 0,1$ и $98,7 \pm 0,2$ молярных процента, соответственно.

Методика определения теплот горения описана ранее (¹⁵). Тепловое значение калориметра определялось сжиганием стандартной бензойной кислоты. Изотермичная теплота горения бензойной кислоты при 20° была принята равной 6319,0 кал на 1 г кислоты, взвешенной в вакууме (1 кал = 4,1840 дж.). Результаты получены с точностью 0,02—0,4 % (среднее отклонение от среднего арифметического). Для каждого вещества сжигались образцы различных степеней очистки, и величина теплоты горения считалась установленной только при совпадении результатов, полученных для различных образцов.

* Анализ проведен в лаборатории термодинамики химического факультета Московского университета А. Г. Аникиным.

В табл. 1 приводятся полученные нами экспериментальные данные. В графе теплота горения, опыт даны в ккал/моль изменения энтальпии в процессе изотермического (при 25°) горения исследуемых веществ в жидком состоянии при давлении 1 атм и при образовании в качестве продуктов реакции газообразных CO₂ и H₂O (также при давлении 1 атм.).

Таблица 1

Вещество	Теплота горения в ккал/моль		
	опыт	расчет	Δ
2,2,4,4-тетраметилпентан	1462,2	1457,5	+4,7
3,3,5,5-тетраметилгептан	1776,5	1772,0	+4,5
4,4,6,6-тетраметилнонан	2090,4	2084,4	+6,0
5,5,7,7-тетраметилундекан	2400,2	2396,9	+3,3
2,2,4,4,5-пентаметилгексан	1775,7	1771,7	+4,0
3,5-диметил, 3,5-диэтилгептан	2092,9	2086,5	+6,4
4,6-диметил, 4,6-диэтилнонан	2404,7	2399,0	+5,7
2,2,5,5-тетраметилгептан	1770,4	1770,9	-0,5
3,3,6,6-тетраметилоктан	1927,6	1928,2	-0,6

В графе теплота горения, расчет даны величины теплот горения соответствующих соединений, рассчитанные по схеме В. М. Татевского. В графе Δ приведены расхождения этих величин. Как видно из этой графы, экспериментальные величины теплот горения для всех углеводородов, содержащих в молекуле группировку из двух четвертичных атомов углерода, разделенных одной CH₂-группой, отличаются от вычисленных по схеме В. М. Татевского в среднем на 5±1 ккал/моль. Эту величину, как поправку, следует учитывать при расчете теплот горения по аддитивной схеме В. М. Татевского всех алканов, содержащих эту группировку.

В том же случае, когда молекула алкана содержит группировку из двух четвертичных атомов углерода, разделенных двумя CH₂-группами, опытная величина теплоты горения, как и следовало ожидать, совпадает с расчетной в пределах ошибок опыта.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 IV 1959

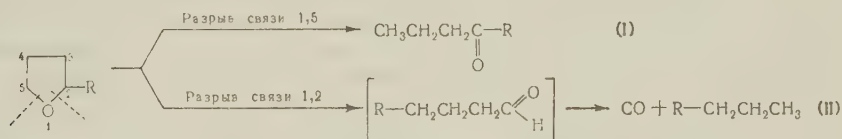
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. J. Taylor, J. M. Pignocco, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, **34**, № 5, 413 (1945).
- ² H. Wiener, J. Chem. Phys., **15**, 766 (1947); J. Am. Chem. Soc., **69**, 17 (1947).
- ³ J. R. Platt, J. Chem. Phys., **15**, 419 (1947); J. Phys. Chem., **56**, 328 (1952).
- ⁴ H. J. Bernstein, J. Chem. Phys., **20**, 263 (1952).
- ⁵ В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, М., 1953.
- ⁶ Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. хим., **24**, 1326 (1950).
- ⁷ J. L. Franklin, Ind. and Eng. Chem., **41**, 1070 (1949).
- ⁸ K. Ito, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2430 (1953).
- ⁹ K. I. Leidler, Canad. J. Chem., **34**, № 5, 626 (1956).
- ¹⁰ J. B. Greenshield, F. D. Rossini, J. Phys. Chem., **62**, № 3, 271 (1958).
- ¹¹ W. H. Johnson, E. I. Prosen, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, **38**, № 4, 419 (1947).
- ¹² Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, В. К. Даукшас, Е. Г. Трешова, ДАН, **113**, № 6, 1286 (1957).
- ¹³ Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, В. К. Даукшас, ЖОХ, **28**, 2049 (1958).
- ¹⁴ Р. Я. Левина, В. К. Даукшас, П. А. Кайкарис, ЖОХ, **29**, 1056 (1959).
- ¹⁵ С. М. Скуратов, А. А. Стрелихеев и др., Уч. зап. МГУ, **164**, 74 (1953).

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН, И. Ф. БЕЛЬСКИЙ
и Р. А. КАРАХАНОВ

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ γ -ОКИСЕЙ В АЛИФАТИЧЕСКИЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ

Как было установлено нами (¹), изомеризация γ -окисей (тетрагидрофуранов) в алифатические карбонильные соединения легко протекает на платинированном угле в паровой фазе при сравнительно низкой температуре 230—250°. При наличии в α -положении тетрагидрофуранового цикла алкильного заместителя раскрытие кольца происходит преимущественно по той С—О связи, которая наиболее удалена от алкильного радикала (связь 1,5), что приводит к образованию алифатических кетонов. Изомеризация γ -алкилтетрагидрофуранов в направлении С—О-связи, соседней с алкильной группой (связь 1,2), также имеет место, но в значительно меньшей степени. Метил-, этил- и *n*-пропилтетрагидрофураны изомеризуются в этом направлении при температуре, не превышающей 250°, не более, чем на 10%. Получающиеся при этом альдегиды легко декарбонилируются в соответствующие парафиновые углеводороды:



Экспериментальные данные, полученные в настоящем исследовании, позволяют ответить на следующие четыре вопроса.

1. Какое влияние оказывает длина углеродной цепи алкильного радикала, находящегося в α -положении, на способность тетрагидрофуранового цикла изомеризоваться в направлении I или II?

2. Как влияет температура на относительную способность связей 1,2 и 1,5 подвергаться расщеплению при изомеризации α -алкилтетрагидрофуранов?

3. Как происходит изомеризация 2,5-диалкилтетрагидрофуранов, имеющих алкильные радикалы с различным числом углеродных атомов?

4. В каком направлении изомеризуются 2,2-диалкилтетрагидрофураны? Результаты наших опытов представлены в табл. 1.

1) Для получения ответа на первый вопрос мы исследовали изомеризацию α -*n*-пропил-, α -*n*-бутил- и α -*n*-амилтетрагидрофуранов в одинаковых условиях — в паровой фазе на Pt — С при 350°. Соответствующие данные табл. 1 показывают, что увеличение числа углеродных атомов в боковой цепи α -алкилтетрагидрофуранов повышает способность С—О-связи 1,2 подвергаться расщеплению при изомеризации цикла и, наоборот, уменьшает эту способность у С—О-связи 1,5. α -*n*-пропил-, α -*n*-бутил- и α -*n*-амилтетрагидрофураны образуют соответственно 76% гептанона-4 и 24% *n*-гексана, 67% октанона-4 и 33% *n*-гептана, 56% нонанона-4 и 44% *n*-октана. Таким образом, здесь имеет место совершенно определенная зависимость спо-

Продукты изомеризации гомологов тетрагидрофурана

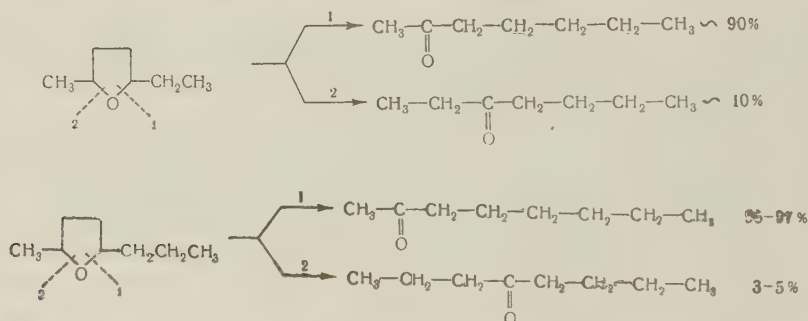
Гомологи тетрагидрофурана	Температура, °С	Продукты реакции
α - <i>n</i> -Пропилтетрагидрофуран	250	Гептанон-4 (89%), <i>n</i> -гексан (11%)
α - <i>n</i> -Пропилтетрагидрофуран	300	Гептанон-4 (83%), <i>n</i> -гексан (17%)
α - <i>n</i> -Пропилтетрагидрофуран	350	Гептанон-4 (76%), <i>n</i> -гексан (24%)
α - <i>n</i> -Пропилтетрагидрофуран	400	Гептанон-4 (68%), <i>n</i> -гексан (32%)
α - <i>n</i> -Бутилтетрагидрофуран	350	Октанон-4 (67%), <i>n</i> -гептан (33%)
α - <i>n</i> -Амилтетрагидрофуран	350	Нонанон-4 (56%), <i>n</i> -октан (44%)
2-Метил-5-этилтетрагидрофуран	300	Гептанон-2 (~90%), гептанон-3 (~10%)
2-Метил-5-пропилтетрагидрофуран	300	Октанон-2 (95–97%), октанон-4 (3–5%)
2-Метил-2-этилтетрагидрофуран	300	3-метилпентан (~95°–100%)
2-Метил-2- <i>n</i> -пропилтетрагидрофуран	300	3-метилгексан (~95–100%)

способности тетрагидрофуранового цикла изомеризоваться в направлении I или II от длины бокового алкильного радикала.

2) Ответ на второй из поставленных выше вопросов был дан исследованием изомеризации α -*n*-пропилтетрагидрофурана при различных температурах: 250, 350 и 400°. Относительные количества полученных при этом *n*-гексана и дипропилкетона показывают направление изомеризации тетрагидрофуранового цикла соответственно по С—О-связям 1,2 и 1,5 в зависимости от температуры. Полученные нами экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, показывают, что с повышением температуры возрастает относительная способность тетрагидрофуранового цикла в α -алкилтетрагидрофуранах изомеризоваться с раскрытием цикла по С—О-связи, соседней с алкильным радикалом. При 250, 300, 350 и 400° в продуктах изомеризации α -*n*-пропилтетрагидрофурана содержится соответственно 11, 17, 24 и 32% *n*-гексана.

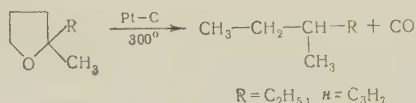
3) Поскольку неравноценность С—О-связей 1,2 и 1,5 в отношении их способности подвергаться расщеплению при изомеризации замещенного тетрагидрофуранового цикла зависит от длины алкильного радикала в α -положении, можно ожидать, что такая неравноценность имеет место также в 2,5-диалкилтетрагидрофуранах, алкильные группы которых содержат различное число углеродных атомов. Действительно, изомеризация 2-метил-5-этилтетрагидрофурана и 2-метил-5-*n*-пропилтетрагидрофурана проходит с раскрытием цикла преимущественно по той С—О-связи, которая находится по соседству с наиболее длинным алкильным радикалом.

Эта «избирательность» в наибольшей степени выражена у 2-метил-5-*n*-пропилтетрагидрофурана, что, очевидно, находится в согласии с данными о влиянии длины алкильного радикала в α -алкилтетрагидрофуранах на направление изомеризации тетрагидрофуранового цикла:



4. Интересные особенности обнаруживаются при изомеризации таких диалкилтетрагидрофуранов, у которых оба алкильных радикала находятся

ду одного углеродного атома цикла в α -положении. Раскрытие цикла в этом случае проходит исключительно по С—О-связи, соседней с боковыми алкильными группами, что приводит, после декарбонилирования промежуточно образующегося альдегида, к образованию соответствующих алифатических углеводов:



Следует указать, что изомеризация 2,2-диалкилтетрагидрофуранов протекает так же гладко, но более легко, чем изомеризация α -алкилтетрагидрофуранов.

Экспериментальная часть

α -Алкилтетрагидрофураны и 2,5-диалкилтетрагидрофураны получались гидрированием соответствующих алкил- и диалкилфуранов в паровой фазе на палладиевом катализаторе. 2,2-Диалкилтетрагидрофураны были синтезированы из 2-метил-4,5-дигидрофурана по методу Поля ⁽²⁾.

2-Метил-5-*n*-пропилтетрагидрофуран, т. кип. 140—141,5° (755), d_4^{20} 0,8380, n_D^{20} 1,4200.

2-Метил-2-этилтетрагидрофуран, т. кип. 120—121° (760), d_4^{20} 0,8561, n_D^{20} 1,4194.

2-Метил-2-*n*-пропилтетрагидрофуран, т. кип. 143,5—144° (750) d_4^{20} 0,8528, n_D^{20} 1,4247.

Приготовление катализатора и условия проведения опытов описаны в предыдущей нашей работе ⁽¹⁾. Продукты реакции выделялись в чистом виде разгонкой на эффективной колонке. Свойства полученных при изомеризации кетонов приведены в нашей работе ⁽³⁾. Для определения содержания гептанона-2 и гептанона-3, получающихся при изомеризации 2-метил-5-этилтетрагидрофурана и имеющих близкие температуры кипения, были приготовлены семикарбазоны из смесей этих кетонов. Изменение температур плавления семикарбазонов в зависимости от состава смеси кетонов позволило определить относительное содержание гептанона-2 и гептанона-3 в катализате.

Семикарбазоны, после перекристаллизации из этилового спирта, имели следующие температуры плавления (в скобках дано содержание гептанона-3 в весовых процентах): 120° (0), 113,5° (10), 106° (30), 92,5° (50), 84° (80), 96° (95), 101° (100).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, 120, 548 (1958). ² R. Paul, S. Tchelitcheff, Bull. Soc. chim. France, 1950, 520. ³ Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, 116, 621 (1957).

Ю. П. КИТАЕВ, Г. К. БУДНИКОВ и академик А. Е. АРБУЗОВ

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТАУТОМЕРИИ НЕКОТОРЫХ СЕМИ- И ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ В РАСТВОРАХ

Среди большого числа классов соединений, оказывающих противотуберкулезное действие, видное место в настоящее время занимают тиосемикарбазоны. Кроме того, тиосемикарбазоны применяются при изготовлении кинофотоматериалов и в аналитической химии, а семикарбазоны — для борьбы с грызунами и в качестве инсектицидов.

Известно, что тиосемикарбазоны алифатических альдегидов и кетонов оказывают значительно более слабое антитуберкулезное действие по сравнению с тиосемикарбазонами ароматических альдегидов. Безусловно существует связь между строением этих соединений и их бактериостатической активностью, поэтому изучение строения тиосемикарбазонов представляет большой теоретический интерес.

Изучение и.-к. спектров некоторых тиосемикарбазонов показало, что в кристаллическом состоянии в молекулах этих соединений SH-группы не содержится⁽¹⁾. Высказывались предположения о возможности перехода тиосемикарбазонов в тиольную форму при растворении в щелочах⁽¹⁾ или при облучении растворов тиосемикарбазонов ультрафиолетовым светом⁽²⁾.

Таким образом, важный и интересный вопрос о строении и таутомерии семи- и тиосемикарбазонов в настоящее время не является окончательно решенным. Это обстоятельство побудило нас начать систематическое изучение структуры и поведения в растворах представителей названных классов соединений.

Изучение проводилось полярографическим методом. Были изучены семи- и тиосемикарбазоны ацетона, метилэтилкетона, ацетальдегида, пропионового альдегида, циклопентанона, циклогексанона, бензальдегида, ацетофенона, а также тиосемикарбазон пара-, изопропилбензальдегида (кутизон).

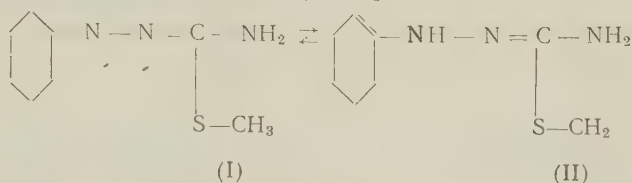
Работа производилась на полярографе LP-55 системы Гейровского с фотографической регистрацией полярографических кривых. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный каломельный электрод погружения. Полярограммы снимались при хранении растворов изучаемых соединений в 20% метанольно-водных буферах с рН 5,7; 7,3; 9,3 при $t = 20^\circ$. Молярные концентрации семи- и тиосемикарбазонов в растворах составляли $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$.

Для каждого раствора с определенным рН было получено по семейству кривых. Полученные нами полярографические данные свидетельствуют о большой аналогии в поведении, а следовательно, и в структуре семи- и тиосемикарбазонов.

В изменениях полярограмм водно-спиртовых растворов семи- и тиосемикарбазонов алифатических альдегидов и кетонов и алициклических кетонов обнаружены следующие закономерности: с течением времени начальные волны, $E_{1/2}$ которых лежит в области от $-1,4$ в до $-1,55$ в, несколько уменьшаются, появляются, растут, затем уменьшаются или вовсе исчезают волны с $E_{1/2} \sim -1,10$ в. На рис. 1 приведена полярограмма раствора тиосемикарбазона ацетона при рН 7,3. Следовательно, в семействах по-

Полярограмм растворов изучаемых производных алифатических и алициклических оксосоединений можно проследить две волны, соответствующие двум формам этих соединений. Форма, которой соответствует $E_{1/2} \sim -1,5$ в, доминирует в кислой и нейтральной средах; в слабощелочной среде доминирующей является форма, которой отвечает $E_{1/2} \sim -1,1$ в. Последняя форма проявляет склонность к омылению, о чем свидетельствует отмеченное выше наблюдавшееся нами исчезновение ее волны.

Для расшифровки полученных полярограмм дополнительно была снята полярограмма с водно-спиртового раствора *S*-метилтиосемикарбазона циклогексанона (рис. 2, 3). Две волны на полярограмме этого соединения соответствуют двум возможным таутомерам:



Первая форма, являясь наиболее реакционно-способной, имеет $E_{1/2} \sim -0,8$ в; вторая восстанавливается на капельном электроде при $E_{1/2} \sim -1,15$ в. Теперь становится ясным, что появляющаяся и затем уменьшающаяся волна с $E_{1/2} \sim -1,10$ в соответствует таутомеру со структурой (II), а волна с $E_{1/2} \sim -1,5$ в принадлежит другому возможному таутомеру, в молекуле которого кратные связи сопряжены через две пары 2 *p*-электронов атомов азота.

Нами было замечено, что спиртовые растворы тиосемикарбазонов ацетона и циклогексанона при стоянии изменяют окраску: будучи вначале бесцветными, они приобрели затем желтую окраску. Изменение окраски растворов этих соединений свидетельствует о том, что растворенные вещества претерпевают с течением времени какие-то изменения. Полярограммы этих растворов, снятые через 3,5 месяца после приготовления, содержат по две волны: 1) волна с $E_{1/2} \sim -0,8$ в, принадлежащая таутомеру со структурой (I), 2) волна с $E_{1/2} \sim -1,28$ в соответствует другому возможному таутомеру с карбонильным строением. На рис. 2, 1 — полярограмма раствора тиосемикарбазона ацетона, рис. 2, 2 — принадлежит раствору тиосемикарбазона циклогексанона.

Расшифровка полученных полярограмм привела нас к неожиданному выводу о том, что все изученные семи- и тиосемикарбазоны алифатических альдегидов и кетонов и алициклических кетонов имеют в водных и водно-спиртовых растворах энсеми- и энтиосемикарбазидное строение. Очевидно, названные соединения имеют такое строение и в кристаллическом состоянии, так как кажется мало вероятным, что в момент растворения кратная связь азометиновой группы почти нацело переходит в карбонильный остаток с неподдающейся измерению скоростью.

Такой переход кратной связи в карбонильный остаток у производных бензальдегида невозможен. На полярограммах водно-спиртовых растворов бензальсеми- и тиосемикарбазона наблюдалась одна волна. Растворы семи- и тиосемикарбазона ацетофенона, а также кутизона при полярографировании давали тоже одну волну с $E_{1/2} \sim -1,15$ в. На рис. 3 приведены полярограммы

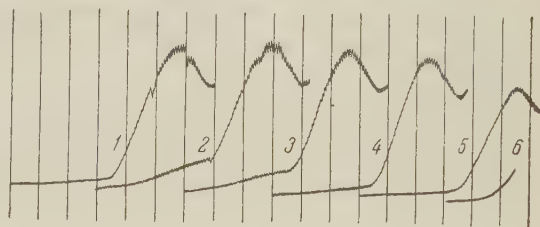


Рис. 1. 1 деление по оси абсцисс = 200 мв; начало кривых — 0,7 в; чувствительность 1/70; (средняя чувствительность гальван. = $3,1 \cdot 10^{-9}$ л/мм); время хранения: 1 — свежий; 2 — 2 час., 3 — 4 час., 4 — 6 час., 5 — 18 час.

мы растворов при pH 5,7 соединений: 1 — ацетофенонтиосемикарбазона, 2 — бензальсемикарбазона, 3 — бензальтиосемикарбазона. Исключение составляет слабощелочной раствор тиосемикарбазона ацетофенона, для которого при полярографировании наблюдалось две волны:

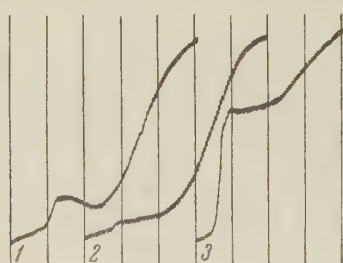


Рис. 2. 1 деление по оси абсцисс = 200 мв; начало кривых — 0,6 в; чувствительность 1/30; 80% этанол; фон: 0,1 M LiNO₃ + боратный буфер с pH 9,3.

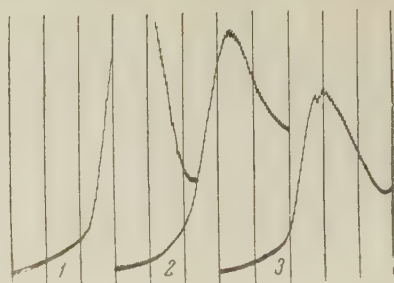
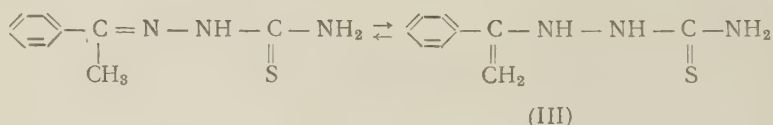
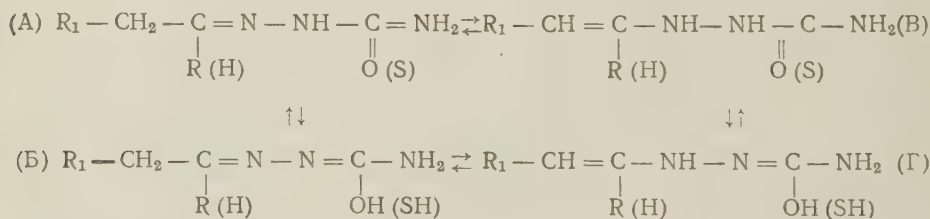


Рис. 3. 1 деление по оси абсцисс = 200 мв; начало кривых — 0,7 в; чувствительность 1/70.

волна с $E_{1/2} \sim -1,15$ в, соответствующая таутомеру с карбонильным строением, и волна с $E_{2/2} \sim -1,60$ в, принадлежащая таутомеру со структурой (III):



Следовательно, полярографическое изучение некоторых семи- и тиосемикарбазонов показало, что они в общем случае могут существовать в четырех таутомерных формах:



Следует отметить, что тенденция к образованию структуры (Г) у семикарбазонов выражена несколько больше, чем это имеет место у тиосемикарбазонов. При pH 9,3 растворы производных алифатических альдегидов содержат почти исключительно форму (Г); у производных алифатических и алициклических кетонов в этих условиях наряду с формой (Г) присутствует и форма (В). Переход таутомера (А) в таутомер со структурой (Б) для семи- и тиосемикарбазонов ароматических альдегидов и жирноароматических кетонов в наших условиях не наблюдался. Последнее находится в согласии с данными ультрафиолетовой спектроскопии для бензальсемикарбазона (3). S-метилтиосемикарбазон бензальдегида, в котором фиксирована структура (Б), восстанавливался при $E_{1/2} \sim -0,74$ в.

Интересно отметить, что структура, аналогичная (В), была нами установлена ранее для арилгидразонов алифатических и алициклических кетонов (4-6).

Таким образом, полученные нами результаты показывают, что аномальное понижение физиологической активности у тиосемикарбазонов алифатического и алициклического рядов по сравнению с производными ароматического ряда объясняется различным строением этих соединений — активную группировку $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{N} - \text{N} - \text{C} = \\ | \quad | \end{array}$ содержат только последние.

Фиксирование кратных связей этой группировки в молекуле тиосемикарбазона путем введения заместителей, по нашим представлениям, должно повысить туберкулостатическую активность их.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
21 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Г. Богомолов, И. Я. Постовский, Ю. Н. Шейнкер, ДАН, **91**, 1111 (1953). ² G. Gummerus, T. Enkvist, Acta Chem. Scand., **10**, 3, 461 (1956). ³ G. Silento, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1112 (1949). ⁴ А. Е. Арбузов, Ю. П. Китаев, ДАН, **113**, 3, 577 (1957). ⁵ Ю. П. Китаев, А. Е. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1037. ⁶ А. Е. Арбузов, Ю. П. Китаев, Изв. Казанск. фил. АН СССР, сер. хим., № 3, 3 (1957).

О. Т. МАЛЮЧКОВ и Б. Н. ФИНКЕЛЬШТЕЙН

ПРОТОННЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ГИДРИДАХ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 27 III 1959)

Проведено исследование магнитного резонанса протонов в гидридах титана и циркония при частоте 21449 кгц в магнитном поле напряженностью 5035 эрст. Измерения производились на радиочастотном спектрометре с постоянным магнитом * (¹). Прохождение резонансной линии осуществлялось медленным изменением частоты генератора типа Паунда и Уоткинса (²) при помощи синхронного мотора и редуктора с большим замедлением. Производная от сигнала протонного магнитного резонанса (п.м.р.) по частоте записывалась на ленте электронного потенциометра с постоянной времени равной 1,5 сек. Неоднородность поля в объеме образца 2 см не превышала 0,1 эрст.

Исследованные образцы представляли порошки гидридов титана и циркония с содержанием водорода $TiH_{1,98}$, $TiH_{1,75}$, $TiH_{1,05}$, $TiH_{0,95}$, $TiH_{0,65}$, $TiH_{0,50}$, $TiH_{0,20}$, ZrH_2 ; для получения указанных составов гидриды с максимальным содержанием водорода отжигались в вакууме при разных температурах.

Определение фазового состава гидридов методом рентгено-структурного анализа дало результаты, совпадающие с литературными данными (³). Гидриды титана с содержанием водорода меньше 20 ат. % являются однофазными и обладают гексагональной решеткой с $a/c = 1,62$; при концентрации водорода от 20 до 55 ат. % гидриды двухфазные и состоят из гексагональной α -фазы и гранецентрированной кубической β -фазы.

Гидриды с содержанием водорода больше 55 ат. % однофазные с гранецентрированной кубической решеткой и периодом, возрастающим от 4,40 кХ до 4,45 кХ.

Указанное в (⁴) тетрагональное искажение решетки при содержании больше 60 ат. % водорода нами не обнаружено. Гидрид циркония имеет тетрагонально искаженную гранецентрированную решетку с $a = 4,97$ кХ и $c = 4,44$ кХ, что хорошо согласуется с литературными данными (^{3,4}).

В однофазных α -гидридах титана, имеющих гексагональную решетку, ширина линии п.м.р. не зависит от содержания водорода и равна 0,6 эрст. При концентрации водорода больше 20 ат. % линия расширялась за счет появления богатой водородом β -фазы; при содержании водорода больше 35 ат. % ширина не менялась и составляла 14 эрст. Этот результат согласуется с данными работы (⁵). При малой концентрации водорода наблюдается небольшая асимметрия линии п.м.р., исчезающая с увеличением содержания водорода.

Изменение ширины линии п.м.р. позволяет предположить, что в α -гидридах атомы водорода находятся в быстром, вероятно, вращательном движении также, как и в гидридах палладия и тантала. Обнаруженная нами в соответствии с теоретическими представлениями Бломбергена (⁶), асим-

* В разработке и изготовлении радиочастотного спектрометра участвовала В. С. Павловская.

етрия линии п.м.р., говорит в пользу предположения Убеллоде (7) о возможности металлической связи в некоторых гидридах.

В богатых водородом β -гидридах линия п.м.р. значительно расширяется, что указывает на уменьшение подвижности протонов, а также на существенное изменение типа связи водорода с металлом. Дополнительным подтверждением этого факта может служить переход формы линии п.м.р. от лорентцевой в α -гидридах к гауссовой в β -гидридах.

Оставшийся долгое время открытым вопрос о позициях водорода в соединениях TiH_2 и ZrH_2 решен в настоящее время нейтронографическим методом (8) для ZrH_2 , который, как оказалось, имеет структуру тетрагонально деформированного CaF_2 ; атомы водорода располагаются в тетраэдрических порах. Для TiH_2 подобные данные отсутствуют. Нами были измерены вторые и четвертые моменты линии п.м.р. $TiH_{1,98}$ и ZrH_2 и сопоставлены с вычисленными значениями вторых моментов для случаев внедрения молекулярного водорода в октаэдрические или тетраэдрические поры, а также в виде отдельных протонов в тетраэдрические поры; причем, для кубического гидроксида $TiH_{1,98}$ использованы данные, приведенные в (9) для порошков. Теоретическое значение второго момента п.м.р. для позиций в тетрагональных порах решетки ZrH_2 вычислялось по формуле:

$$\Delta H^2 = \frac{3}{5} \cdot I \cdot (I + 1) \cdot g^2 \cdot \beta^2 \cdot \sum_j r_{0j}^{-6} + \frac{4}{15} \sum_f I \cdot f (I f + 1) \cdot g_f^2 \cdot \beta_f^2 \cdot r_{0f}^{-6}.$$

Наилучшее совпадение вычисленных и опытных значений вторых моментов для обоих гидридов получается в предположении о внедрении протонов в тетраэдрические поры, что согласуется с данными (8) о структуре ZrH_2 . Предположение о внедрении водорода в октаэдрические или тетраэдрические поры в виде молекул приводит к очень большому расхождению между вычисленными и экспериментальными величинами вторых моментов, таким образом, по-видимому, не соответствует действительности.

Различия в отклонениях вычисленных и экспериментальных значений вторых моментов для $TiH_{1,98}$ и ZrH_2 (табл. 1) указывает на различный характер связи между протонами и атомами металла в этих соединениях.

Хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных данных для ZrH_2 позволяет предположить, что связь между протонами и цирконием осуществляется парными электронами со скомпенсированными спинами, почему и происходит компенсация локальных магнитных полей вблизи ядра. Напротив, различие в 33% между вычисленной и экспериментальной величинами и вторых моментов $TiH_{1,98}$ указывает о возможности взаимодействия магнитных моментов протонов с электронами проводимости.

Различие между гидридами титана и циркония позволяет предположить, что в гидриде циркония имеется связь, приближающаяся к ковалентной; тогда как в гидриде титана силы связи имеют металлический характер. Подтверждением этого предположения может служить работа (10) по измерению парамагнитной восприимчивости указанных соединений. Ковалентная направленная связь в ZrH_2 приводит к появлению тетрагонального искажения решетки, а металлическая связь в $TiH_{1,98}$ дает более симметричную кубическую решетку.

Измерения сдвигов, проделанные нами для уточнения влияния электронов проводимости по п.м.р., не привели к количественным результатам, так как величина сдвигов не превышает 0,003%.

Таблица 1

Образец	Теоретическое значение второго момента, эрст ²	Экспериментальное значение второго момента, эрст ²
$TiH_{1,98}$	23,8	$35,6 \pm 0,5$
ZrH_2	15,7	$14,8 \pm 0,5$

Выражаем благодарность профессору Я. С. Уманскому за ценные указания.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступило
27 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Т. Малючков, В. С. Павловская, Научн. докл. высш. школы, Разд. металлургия, № 3, 231 (1958). ² R. V. Pound, Progr. Nucl. Phys., 2, 21 (1952). ³ Г. В. Самсонов, Я. С. Уманский, Твердые соединения тугоплавких металлов М., 1957. ⁴ В. В. Софьина, З. М. Азарх, Н. Н. Орлова, Кристаллография 3, в. 5, 539 (1958). ⁵ M. A. Garstens, Phys. Rev., 81, № 2, 288 (1951). ⁶ N. B. Lomberg, Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids, London, 1955, p. 1. ⁷ А. Р. Убеллоде, Усп. хим., 7, 1692 (1938). ⁸ R. Rundle, C. Shull, E. Wollan, Acta Cryst., 5, 22 (1952). ⁹ H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 16, 1164 (1948). ¹⁰ W. Trzebiatowski, B. Stalinski Bull. Acad. Polon. Sci., Classe III, 1 (3—4), 131 (1953).

Член-корреспондент АН СССР А. С. ПРЕДВОДИТЕЛЕВ

К ТЕОРИИ АДСОРБЦИОННОЙ ВОЛНЫ*

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ОТХОДЯЩЕГО ГАЗА И ВРЕМЕНЕМ
ИСТОЩЕНИЯ АДСОРБЕНТА

1. В теории движения газов через пористые тела, помимо уравнения непрерывности, есть еще очень важный закон, который связывает скорость фильтрации с градиентом напорного давления. Этот закон известен под названием закона Дарси. Обозначим скорость фильтрации через W . Тогда для одномерного случая закон Дарси можно представить в виде

$$W = -\beta \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (1)$$

Множитель β называется коэффициентом сопротивления пористого слоя. Он зависит от структуры слоя. Раскрытием физического содержания этого коэффициента занимались многие исследователи, наиболее важные результаты получены Сликхтером. В построении теории адсорбционной волны этим законом нельзя пренебрегать. Закон Дарси вместе с кинетикой адсорбции в пористых телах должен играть решающую роль в теории адсорбционной волны.

2. Обозначим через c концентрацию реагирующего вещества в потоке газа, движущегося через пористый адсорбент. В силу физико-химических процессов эта концентрация будет изменяться по какому-либо закону. Напишем этот закон в самой общей форме так:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \alpha f(c); \quad (2)$$

здесь через α обозначена константа скорости реакции. Явление, управляемое законом (1), и явление, управляемое законом (2), должны протекать согласованно. Легко доказать, что такие совмещенные процессы могут протекать фронтом, т. е. интегралы, описывающие поведение основных параметров, будут зависеть от характера движения некоторой поверхности фронта. Рассмотрим одномерный случай. Тогда фронтовая поверхность будет представлять собой плоскость. Будем обозначать положение фронта координатой x . Введем в обращение переменную $\xi = x/t$. Если фронт движется равномерно, то это отношение будет совпадать с его скоростью.

Преобразовав относительно переменной ξ формулы (1) и (2), получим

$$W = -\beta \frac{dp}{d\xi}, \quad -\frac{\xi}{t} \frac{dc}{d\xi} = \alpha f(c).$$

Исключив из этих двух равенств время, получим

$$W\xi dc = \beta\alpha f(c) dp. \quad (3)$$

Найденное уравнение показывает, что фронтовое протекание совмещенных процессов, подчиняющихся законам (1) и (2), возможно.

3. Проанализируем частный случай. В своих исследованиях М. Кац предполагает, что изменение концентрации c идет по первому порядку,

* См. (2)

т. е. согласно кинетическому уравнению

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\alpha c. \quad (4)$$

Имея это в виду, равенство (3) можно переписать в виде

$$W\xi dc = -\beta\alpha dp. \quad (5)$$

Равенство (5) должно быть справедливым при любом течении времени, следовательно, при любом движении фронта, в частности при равномерном. Именно последний случай мы будем иметь в виду, а это условие позволяет интегрировать уравнение (5) между началом процесса и его концом. Итак, будем иметь:

$$W\xi \lg \frac{c_d}{c} = \beta\alpha(p - p_d). \quad (6)$$

Здесь индекс d показывает, что соответствующие величины надо брать в конце трубы.

Для начальной точки процесса из уравнения (6) можно получить соотношение вида

$$W\xi \lg \frac{c_d}{c_0} = \beta\alpha(p_0 - p_d). \quad (7)$$

Но при постоянной скорости фильтрации имеет место равенство

$$W = \beta \frac{p_0 - p_d}{d},$$

(d — толщина адсорбционного слоя), с помощью которого равенство (7) можно переписать в виде

$$\lg \frac{c_d}{c_0} = \frac{\alpha d}{\xi}. \quad (7a)$$

Как нетрудно понять, отношение d/ξ есть время истощения адсорбционного слоя, которое мы обозначим через T , и вместо равенства (7a) можем записать

$$\lg \frac{c_d}{c_0} = \alpha T.$$

Отсюда следует

$$c_d = c_0 e^{\alpha T}. \quad (8)$$

Для малых значений произведения αT , когда вторыми степенями его можно пренебречь, путем разложения показательной функции в ряд получим

$$c_d = c_0 (1 + \alpha T).$$

Концентрация c_d соответствует отходящему газу. Обозначив обратное значение этой величины через y , из последнего равенства получим

$$y = (1 - \alpha T) \frac{1}{c_0}. \quad (9)$$

4. Если по оси ординат откладывать значения величины y , а по оси абсцисс время истощения адсорбционного слоя, то мы получим прямые с отрицательным тангенсом угла наклона. На рис. 1 в качестве иллюстрации приведено графическое изображение экспериментальных результатов М. Каца и его сотрудников.

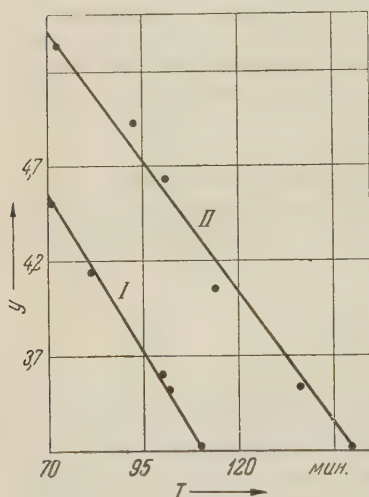


Рис. 1. I — $c_0 = 0,515\%$; II — $c_0 = 0,426\%$

В работе М. Каца приведены также результаты опытов, которые не удовлетворяют линейному закону. На это указывает сам автор исследования. Он говорит, что для большинства исследованных случаев имела место указанная (линейная) зависимость, однако при очень низких концентрациях отходящего газа наблюдались отклонения. Большинство этих отклонений М. Кац пытается объяснить ошибками химического анализа, которые при малых концентрациях отходящего газа могли возрасти. Однако из графиков, приведенных в работе М. Каца, видно, что в некоторых случаях слишком ясно выступает нелинейное расположение точек, поэтому попытку аппроксимировать эти точки прямой надо считать насильственной.

Если представить эти результаты графически на полулогарифмической сетке, то получится картина, представленная на рис. 2. Из рисунка видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые линии. Поэтому мы считаем, что излагаемая концепция безупречнее выводов, делаемых из теории Денби.

5. В некоторых случаях окисление окиси углерода совершается по кинетическому уравнению нулевого порядка. Так например, это имеет место на поверхности гопкалита.

Уравнение (3) для реакций нулевого порядка примет вид

$$W\xi dc = -\beta\gamma\alpha dp.$$

Отсюда после интегрирования получим

$$W\xi (c_d - c) = \beta\gamma\alpha (p - p_d).$$

Для начального состояния будем иметь

$$W\xi (c_d - c_0) = \beta\gamma\alpha (p_0 - p_d).$$

Если скорость фильтрации постоянна, то из написанного уравнения следует

$$c_d = c_0 + \gamma\alpha T.$$

При малом значении произведения путем разложения в ряд обратного значения c_d будем иметь:

$$y = \frac{1}{c_d} = \frac{1}{c_0} \left(1 - \frac{\alpha}{c_0} T \right). \quad (10)$$

Полученная формула также способна описать некоторые указанные выше результаты опытов М. Каца, а это означает, что условия их проведения далеко недостаточны для решения вопроса о порядке реакций, протекающих в пористом адсорбционном слое.

Таким образом, изложенные соображения ясно показывают, насколько узка и ограничена концепция Денби. Без ее усовершенствования и дальнейшего расширения опытов над каталитическими реакциями, изучаемыми динамическим способом, вряд ли правомерно делать заключение о том или ином механизме химических превращений.

Поступило
30 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Кац, Гетерогенное окисление окиси углерода, Сборн. Катализ, Катализаторы органических реакций, под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна, ИЛ, 1955, стр. 191.
- ² А. С. Предводителев, ДАН, 127, 3 (1959).

П. А. САВИНЦЕВ, В. Е. АВЕРИЧЕВА и В. Я. ЗЛЕНКО

О ПРИРОДЕ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком В. Д. Кузнецовым 8 IV 1959)

Контактное плавление используется в практике как метод физико-химического анализа (¹⁻²), а также как метод получения легкоплавких сплавов (³). Основные закономерности контактного плавления кристаллов, образующих как эвтектические сплавы, так и твердые растворы, рассмотрены в ряде работ (⁴⁻⁶), однако механизм и кинетика этого процесса не изучены. Было высказано предположение о диффузионной природе контактного плавления кристаллов, обладающих неограниченной взаимной растворимостью (⁷).

Нами проведено рентгенографическое исследование смесей щелочно-галогидных солей при высоких температурах. Использована методика и высокотемпературная рентгеновская камера, разработанные в рентгенографической лаборатории Института общей и неорганической химии АН СССР (⁸). Смесь порошков в тонкостенном кварцевом капилляре нагревалась до заданной температуры, которая во время рентгенографирования сохранялась неизменной.

На дебаграммах смеси порошков KCl — NaCl вплоть до 600° наблюдаются линии компонентов, которые исчезают при 635°, когда вместо них появляются линии твердого раствора.

На рентгенограммах эвтектической смеси солей KCl — KJ ни при одной из температур не обнаружено образования однородного твердого раствора. При $t \leq 300^\circ$ линии рентгенограмм смеси совпадают с линиями рентгенограмм компонентов, при $t \geq 500^\circ$ наблюдается их смещение, что свидетельствует об образовании твердых растворов KCl в KJ и KJ в KCl. Обнаружено, что рентгенограммы эвтектической смеси и эвтектического сплава KCl — KJ при температурах от 20 до 580°, т. е. вплоть до температуры плавления идентичны; следовательно, при нагревании смеси и эвтектического сплава в них происходят одинаковые процессы.

Изменение периодов решеток свободных компонентов и тех же компонентов в эвтектической смеси в зависимости от температуры приведено на рис. 1 и 2.

При температурах до 300° периоды KCl и KJ в сплаве увеличиваются в основном за счет теплового расширения, которое происходит с одинаковой скоростью как у свободных компонентов, так и у компонентов в сплаве (и в смеси). При $t > 300^\circ$ наряду с тепловым расширением заметно проявляется действие диффузионного фактора, за счет которого период KCl в сплаве увеличивается быстрее, чем у свободного KCl, а период KJ в сплаве уменьшается. Подобное изменение периодов качественно согласуется с законом Вегарда и говорит об образовании в эвтектической смеси порошков твердых растворов.

Процесс диффузии при температурах, близких к температуре контактного плавления, изучался на монокристаллах KCl — KBr, NaCl — NaBr, KCl — KJ, нагретых порознь до заданной температуры, а затем приведен

ных в соприкосновение. Выдержав кристаллы при заданной температуре различное время, определяли рентгенографическим методом обратной съемки составы, образовавшиеся на контактирующих поверхностях. На поверхности кристалла KCl при температуре, на 50° меньшей, чем температура контактного плавления, за 200 мин. образуется твердый раствор состава 60% мол. KBr + 40% мол. KCl, который соответствует твердому раствору минимума диаграммы плавкости системы KCl — KBr. На поверхности KBr при этом образуется твердый раствор 30% мол. KCl + 70% мол. KBr.

Время, требующееся для образования твердых растворов таких же соста-

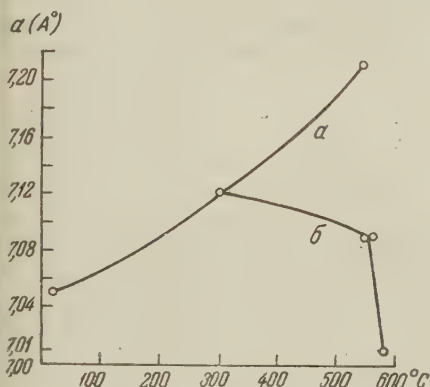


Рис. 1. Изменение периода решетки KJ с температурой: а — чистый KJ; б — KJ в сплаве

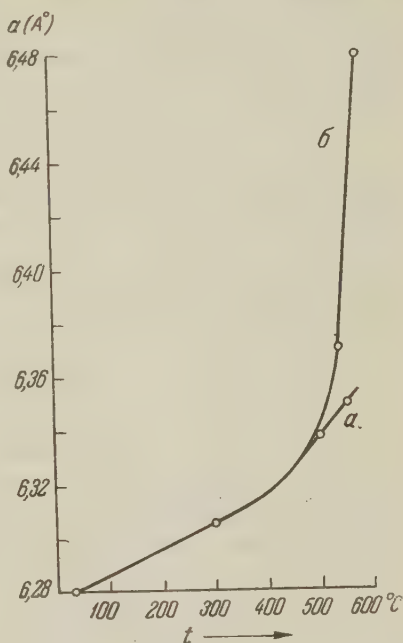


Рис. 2. Изменение периода решетки KCl с температурой: а — чистый KCl; б — KCl в сплаве

вов, уменьшается по мере приближения температуры опыта к температуре контактного плавления, при которой образование указанных составов происходит за несколько минут.

Аналогичные результаты получены для кристаллов NaCl — NaBr.

В случае контактирования кристаллов KCl — KJ на поверхности каждого из них образуются ограниченные твердые растворы. В поверхностном слое KCl, толщиной $3 \cdot 10^{-3}$ см, при 550° максимальное содержание KJ составило 32 мол. %, в то время как в поверхностном слое KJ обнаружено лишь 12% KCl.

Механизм контактного плавления кристаллов, образующих эвтектические сплавы и твердые растворы, сходен. Наличие контактного плавления можно рассматривать как доказательство существования взаимной растворимости компонентов. Это подтверждено опытами по измерению теплоты образования твердых эвтектических сплавов KCl — KJ и KCl — K_2CrO_4 . Диаграммы плавкости этих кристаллов описаны в ^(9,10).

Нами для измерения теплоты образования использован метод, разработанный и описанный М. С. Иванкиной ⁽¹¹⁾. Опыты проведены при 25° как в первые, так и в последующие сутки после получения сплавов. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Теплота образования твердых эвтектик

№№	Эвтектический сплав	Время хранения (час.)	Теплота образования (кал/моль)
1	KCl — KJ	до 200	180
		до 24	250
2	KCl — K_2CrO_4	до 72	150
		до 220	80

Теплота образования эвтектического сплава $KCl - K_2CrO_4$ резко уменьшается с увеличением времени хранения, следовательно, сплав из неустойчивого состояния переходит в более устойчивое с меньшей взаимной растворимостью компонентов. Эвтектические сплавы $KCl - K_2CrO_4$ и $KCl - KJ$ при комнатной температуре не являются аддитивной механической смесью компонентов. Отличие теплоты образования от 0 говорит о наличии молекулярных взаимодействий в твердом эвтектическом сплаве, о наличии взаимной растворимости компонентов.

Высокотемпературное рентгеновское исследование смесей щелочно-галлоидных солей, изучение диффузии на монокристаллах, контактируемых при температурах, близких к температуре контактного плавления, показали, что диффузионные процессы предшествуют контактному плавлению кристаллов, образующих и твердые растворы ($KCl - NaCl$, $KCl - KBr$, $NaCl - NaBr$) и эвтектические сплавы ($KCl - KJ$).

Растворение твердых компонентов происходит с большой скоростью при температурах, близких к температуре контактного плавления, и представляет собой первую, подготовительную стадию контактного плавления щелочно-галлоидных соединений.

Поступило
8 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Х. Глузман, В. П. Рубцова, ЖОХ, 27, № 3, 704 (1957). ² М. Х. Глузман, А. Л. Гершунс, ЖФХ, 27, в. 3 (1953). ³ П. А. Савинцев, А. В. Вяткина, Изв. Высш. уч. зав., Физика, № 4 (1958). ⁴ Д. Д. Саратовкин, П. А. Савинцев, ДАН, 33, 4 (1941); ДАН, 58, № 9 (1947); ДАН, 80, № 4 (1951). ⁵ С. В. Авакян, Н. Ф. Лашко, ДАН, 65, № 1 (1949). ⁶ П. А. Савинцев, В. Е. Аверичева, ДАН, 119, № 5 (1958). Изв. Томск. политехнич. инст., 95 (1958). ⁷ Д. Д. Саратовкин, Изв. Высш. уч. зав., Физика, № 2 (1958). ⁸ В. Г. Кузнецов, Журн. неорг. хим., 1, № 7 (1956). ⁹ И. С. Рассонская, А. Г. Бергман, ЖОХ, 22 (1952). ¹⁰ В. П. Радищев, ЖОХ, 5, в. 4 (1938). ¹¹ М. С. Иванкина, Изв. Томск. политехнич. инст., 95 (1958).

Н. А. СЛОВОХОТОВА

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА СТРУКТУРУ ПОЛИАМИДОВ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 8 IV 1959)

В данной работе изучалось действие ионизирующих излучений на структуру полиамидов с помощью метода инфракрасной спектроскопии. Облучение проводилось в вакууме ускоренными электронами (напряжение ускоряющего поля было 200 кВ, плотность тока — $2,2 \text{ } \mu\text{A}/\text{см}^2$) и γ -излучением Co^{60} . Облучались пленки капрона и сополимера капрона с нейлоном (в соотношении 1 : 1). Методика эксперимента была подробно описана в одной из предыдущих работ (1).

Из сравнения инфракрасных спектров необлученных и облученных в вакууме полиамидов следует:

1. Облучение полиамидов ионизирующими излучениями ведет к изменению количества метиленовых групп в метиленовых цепочках полиамидов. Об этом говорит уменьшение интенсивности полосы поглощения в инфракрасных спектрах облученных полиамидов (рис. 1) в области 1250 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям группы CH_2 (2). Причем одновременно с уменьшением интенсивности максимум этой полосы смещается в более длинноволновую область и контур полосы сильно расширяется. Это может происходить вследствие изменения числа звеньев в метиленовых цепочках полимера в процессе облучения, ибо в области $1290\text{--}1210 \text{ см}^{-1}$ лежат полосы поглощения соответствующие колебаниям групп CH_2 в метиленовых цепочках различных полиамидов и положение этих полос в указанной области зависит от длины этих метиленовых цепочек (3).

2. При облучении в полиамидах рвутся межмолекулярные водородные связи, о чем свидетельствует (рис. 2) уменьшение в их спектрах интенсивности полос 3080 и 3306 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям связей NH , включенным в межмолекулярные водородные связи (4), а также общее уменьшение интенсивности полосы — дублета в области $1550\text{--}1540 \text{ см}^{-1}$ и смещение максимума этой полосы в область 1540 см^{-1} (рис. 3). Компонента этого дублета 1550 см^{-1} характерна для пептидных групп, включенных в межмолекулярные водородные связи, где NH и C=O одного звена полимерной цепочки находятся в транс-положении относительно друг друга (5).

3. Наряду с разрывом межмолекулярных водородных связей в полиамидах при облучении образуются внутримолекулярные водородные связи, т. е. растянутая β -форма полиамидов, для которой характерны межмолекулярные водородные связи, под влиянием излучения превращается в свернутую α -форму, которой присущи внутримолекулярные водородные связи. Это подтверждается тем, что в области частот валентных колебаний карбонильной группы, наблюдается смещение максимума полосы поглощения при 1638 см^{-1} в спектре необлученного полиамида, в область 1650 см^{-1} в спектре облученного полиамида (рис. 3). Положение максимума этой полосы при

1638 см^{-1} характерно для β -формы, а при 1650 см^{-1} для α -формы полимера⁽⁶⁾.

4. При облучении, как и при плавлении полиамиды переходят в аморфное состояние. Картина изменения спектра полиамида при облучении очень похожа на картину изменения спектра полиамида при плавлении (рис. 3) в области 3300—3000 см^{-1} и в области 1650—1540 см^{-1} . Об этом свидетельствует также исчезновение полосы кристалличности⁽²⁾ при 936 см^{-1} , которая в тоже время характерна для межмолекулярных водородных связей.

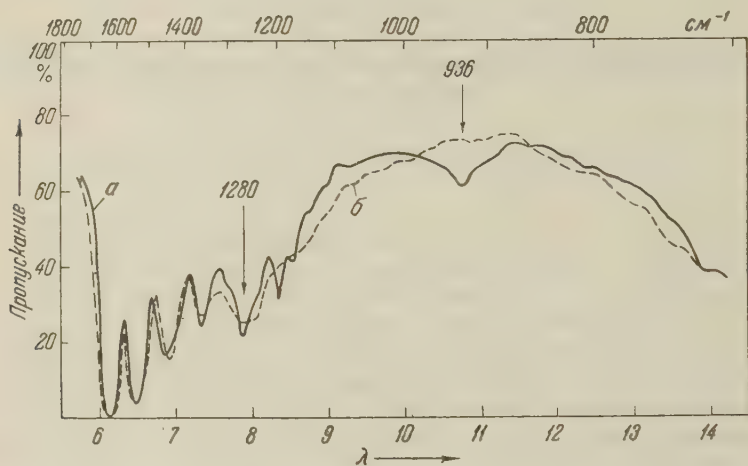
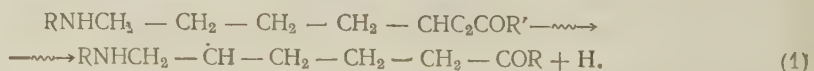


Рис. 1. Инфракрасные спектры пленок сополимера капрона с нейлоном ($d = 10 \mu$): *a* — необлученная пленка; *b* — пленка, облученная ускоренными электронами в вакууме в течение 2 час.

Можно думать, что потеря кристалличности полимеров при облучении вызывается не только образованием перекрестных связей между цепями, но и закручиванием полимерных цепей при облучении, с образованием циклов. Полиамиды как раз являются таким примером: при облучении молекулярные цепи их свертываются с образованием циклов, замкнутых водородными связями. Образование циклов при облучении наряду с аморфизацией полимера наблюдалось нами также в тефлоне⁽¹⁾.

Полиамиды так же, как и полиэтилен, зашиваются при облучении⁽⁷⁾ и при этом основную массу продуктов газовой выделения такого полиамида, как перлон, составляет водород (56%)⁽⁸⁾. Это дает основание предположить, что механизм, который привлекался многими авторами⁽⁹⁾ для объяснения сшивания полиэтилена при облучении, можно применить и для объяснения процессов, идущих в полиамидах, т. е. при облучении полиамидов может происходить разрыв связей NH :



Образовавшийся при этом атом водорода может отнять еще один атом водорода у соседней метиленовой группы или у другой метиленовой цепочки. В результате этого выделяется молекулярный водород, образуется двойная связь или же при рекомбинации двух получающихся свободных радикалов у разных метиленовых цепочек между ними образуется сшивка. Этот процесс, в свою очередь, должен вести к изменению длины метиленовых цепочек, что и наблюдалось нами по инфракрасным спектрам облученных полиамидов.

Следует заметить, что в полиэтилене при облучении образуются транс-ниленовые двойные связи (¹⁰), и их наличие в спектре облученного полиэтилена соответствует полоса в области 964 см^{-1} . В спектрах облученных полиамидов в этой области также появляется полоса поглощения; однако отнесение ее к наличию двойных связей не может быть сделано с той же уверенностью, как для полиэтилена, ибо в спектрах полиамидов в этой же области имеются полосы, характеризующие наличие других структурных групп в молекулах полиамидов (²).

Как показали Петров и Карпов (⁸), изучая газорасделение полимеров при облучении, полиамиды примерно в 3 раза более стойки к действию ионизирующих излучений, чем полиэтилен и менее стойки чем полистирол. Стойкость полистирола объясняется наличием в его молекуле фенильных колец. Вполне вероятно, что большая стойкость полиамидов по сравнению с полиэтиленом по отношению к ионизирующим излучениям обязана на-

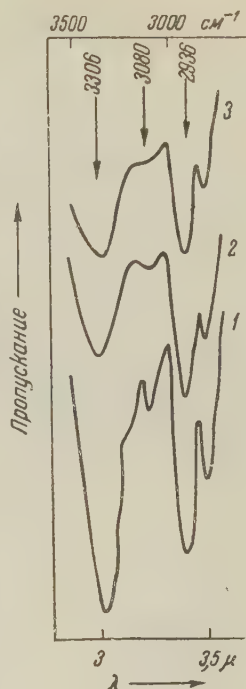


Рис. 2. Инфракрасные спектры пленок сополимера капрона с нейлоном ($d = 5\text{ м}$): 1 — необлученная пленка при 20° ; 2 — необлученная пленка при 250° (расплавленная), 3 — пленка, облученная ускоренными электронами в вакууме в течение 4 час. при 20°

личию водородных связей в них и, в частности, образованию в полиамидах при облучении стабильных циклов, замкнутых водородными связями. По водородным связям может происходить миграция энергии и последующее ее рассеивание.

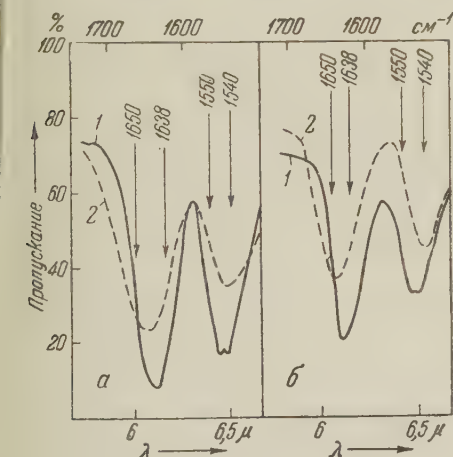


Рис. 3. Инфракрасные спектры пленок сополимера капрона с нейлоном: а — пленок ($d = 5\text{ м}$): 1 — необлученной, 2 — облученной ускоренными электронами в вакууме в течение 4 час.; б — необлученной пленки ($d = 3\text{ м}$): 1 — при 20° , 2 — при 250° (расплавленная)

нарушения нормальной жизнедеятельности организма под действием ионизирующих излучений.

Переход β -формы в α -форму при облучении интересен в свете того, что многие свойства синтетических и природных полиамидов, полипептидов, белков, определяются тем, в какой форме, α или β , находится данное вещество. Так с α -формой кератина связана закрученность шерстяного волокна и некоторые другие его свойства (¹¹). Биологическая активность такого природного полипептида как грамицидин, очевидно, связана с его спиралевидной α -конфигурацией (¹²). В то же время наличием межмолекулярных водородных связей в белках определяются весьма важные функции жизни организма (¹³). Возможно, что обнаруженный нами переход полиамидов из β -формы в α -форму является одной из причин наруше-

Выражаю глубокую благодарность академику В. А. Каргину за обсуждение полученных результатов и ценные советы.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
8 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Словохотова, Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Сборн. статей, Изд. АН СССР, 1958, стр. 295. ² J. Sandoz, A. Keller, J. Polim. Sci., **19**, 401 (1956). ³ P. Bouriot, Bull. Inst. te. France, **61**, 1 (1957). ⁴ Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, С. П. Макарьев, ДАН, **97**, 717 (1954). ⁵ M. Asai, M. Tsuboi, T. Shimanouchi, S. Mizushima, J. Phys. Chem., **59**, 322 (1955). ⁶ S. Krimm, J. Chem. Phys., **23**, 13 (1955). ⁷ В. Л. Карпов, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Заседания отд. хим. наук, Изд. АН СССР, 1955, стр. 3. ⁸ И. Я. Петров, В. Л. Карпов, Тр. I Всесоюзн. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 27. ⁹ R. W. Pygson, J. Polim. Sci., **25**, 189 (1957). ¹⁰ Н. А. Словохотова, В. Л. Карпов, Сборн. работ по радиационной химии, М., 1955, стр. 206. ¹¹ У. Т. Астбер, Основы учения о структуре текстильных волокон, 1936. ¹² N. B. Abbott, E. J. Ambrose, Proc. Roy. Soc., **219**, 17 (1953). ¹³ G. Gamov, A. Rich, M. Ika, Advances Biol. Med. Phys., **4**, 23 (1956).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. П. ТВЕРДОВСКИЙ, Ж. Л. ВЕРТ и Ю. Д. КОНДРАШЕВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЯЧЕЙКИ КАТОДНО-ПОЛЯРИЗУЮЩИХ
ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ Pd—Au И Pd—Cu

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 IV 1959)

Рентгенографическое исследование систем металл — водород большей частью проводится на компактных образцах по окончании того или иного физико-химического процесса, приводящего к растворению газа в изучаемом объекте. Непосредственно съемка производится либо в атмосфере H_2 , либо при обычных условиях, в предположении, что скорость дегазации невелика. Вместе с тем изучение дисперсных сплавов палладия с никелем, серебром и медью (^{1,2}), полученных совместным электролитическим осаждением, показало, что, судя по периоду решетки, образцы в результате неизбежной сушки полностью теряют поглощенный водород.

Измерения параметров поляризуемых электродов раньше не проводилось, хотя использование металла в качестве катода электролитической ячейки позволяет растворить в нем гораздо большее количество водорода, чем при насыщении из газовой фазы (³). Подобные опыты, помимо самостоятельного интереса, позволяют проверить некоторые предположения о зависимости перенапряжения выделения водорода от межатомного расстояния (^{4,5}).

В качестве объекта исследования были выбраны бинарные дисперсные сплавы палладия с золотом и медью, растворяющие водород в довольно широком интервале составов (^{6,7}). Для удаления водорода, растворяющегося в сплаве в процессе его электролитического осаждения, образцы анодно поляризовались до выделения первых пузырьков кислорода.

Для съемки была изготовлена специальная ячейка из плексигласа. Схема ее показана на рис. 1.

Частично покрытый лаком платиновый катод, занимающий $\sim \frac{1}{3}$ ячейки по ширине, жестко крепился посредством резиновой пробки и упора на дне сосуда. В заполненной ячейке между ее передней стенкой — полиэтиленовой пленкой толщиной 30 μ — и электродом находился тонкий слой электролита.

Съемка производилась на дифрактометре УРС-50-И, позволяющем при надлежащей юстировке без труда получать значения периодов решетки с точностью $\sim \pm 0,001$ кХ. Использовалось $Cu_{K\alpha}$ — излучение; скорость перемещения счетчика 0,5 град/мин, скорость перемещения бумаги 600 и 2400 мм/час, постоянная времени 4 и 8 сек. Регистрация производилась в интервале измеряемой линии с отметкой углов. Направленная к дифрактометру, свободная от лака рабочая поверхность катода, на которую пред-

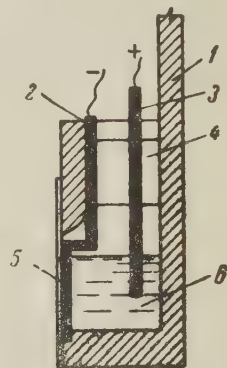


Рис. 1. Схема ячейки.
1—корпус ячейки; 2—
катод; 3—анод; 4—
пробка; 5—полиэтиле-
новая пленка; 6—элек-
тролит

варительно электролитически высаживался изучаемый сплав, по возможности точно совмещалась с фокальной плоскостью гониометра, так как всякие отклонения от этого положения, возможные как при сборке, так и при работе катода, являлись причиной ошибок измерений, не связанных с состоянием исследуемого образца. Опыты проводились в 1N H₂SO₄ при комнатной температуре. Выделяющиеся на катоде пузырьки водорода, особенно при больших плотностях тока, искажали форму пиков рентгенограммы, поэтому при записи максимумов плотность тока уменьшалась до 10—20 ма/см².

Методика измерений проверялась на 2 образцах гладкой платины. Собранные в табл. 1 значения периода решетки вычислены по линии 420.

Учитывая, что измерения на дифрактометре дают систематическую ошибку на $\sim 3 \cdot 10^{-2} \%$ в сторону уменьшения⁽⁸⁾, полученные значения хорошо совпадают с табличной величиной 3,9158₀⁽⁹⁾.

На электролитически высаженных дисперсных сплавах подобная точность, естественно, не могла быть достигнута. Вследствие значительной дисперсности пики на рентгенограммах, особенно у сплавов Pd—Cu, оказались размытыми. Кроме того, одновременно наблюдались линии подложки, что при близком расположении максимумов линий 111 и 200 для

Таблица 1

Периоды решетки гладкой платины в кХ

	Платина спектр. чистая	Платина чистая
Вне ячейки	3,913 ₉	3,914 ₁
В ячейке без электролита	3,914 ₉	3,913 ₅
с электролитом	3,914 ₉	3,913 ₉
под током	3,914 ₅	3,913 ₈

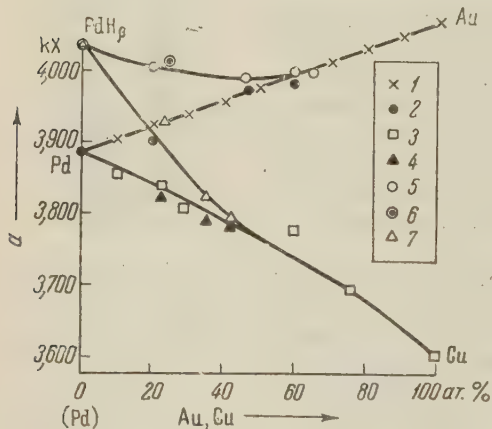


Рис. 2. Периоды решетки исследуемых систем Pd—Au: 1 —⁽¹⁰⁾, 2—наши данные; Pd—Cu: 3—⁽²⁾, 4—наши данные; Pd—Au—H: 5—наши данные, 6—⁽¹¹⁾; Pd—Cu—H: 7—наши данные

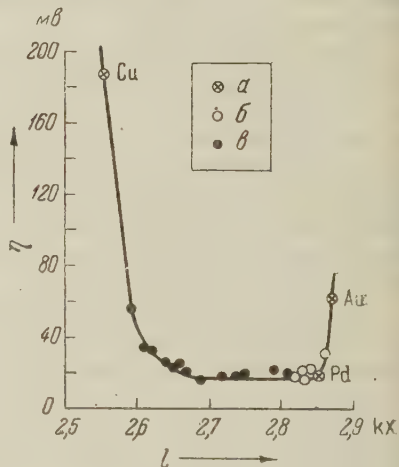


Рис. 3. Зависимость η_{H_2} от межатомного расстояния при $Dk = 9 \text{ ма/см}^2$: а — чистые металлы; б — Pd—Au; в — Pd—Cu

сплавов и Pt приводило к их взаимному смещению. Вычисления производились по нескольким линиям (111, 200; 311 и 222), причем отклонения от средней величины составляли 0,001—0,003 кХ.

Результаты определения периодов решетки дисперсных сплавов Pd—Au и Pd—Cu после анодной поляризации, а также в процессе выделения водорода при плотности тока 9 ма/см², приведены на рис. 2. В первом случае значения a хорошо совпадают с измерениями Кузнецова⁽¹⁰⁾, полученными на компактных сплавах Pd—Au, и данными, полученными на дисперсных сплавах Pd—Cu методом обычных порошкограмм⁽²⁾. Наиболее резкое увеличение параметра, вызванное внедрением в решетку металла атомов водорода, наблюдалось у палладия. С увеличением концентрации

лота или меди это изменение уменьшилось и становилось незаметным сплавов с 65% Au и 50% Cu. Растворимость водорода в указанных бинарных системах падает до нуля при несколько меньшем содержании палладия⁽⁷⁾; однако изменение периода решетки в этой области концентраций, вероятно, не превышает возможной точности эксперимента.

Размеры ячейки наводороженных сплавов Pd — Au с возрастанием процента золота изменяются по кривой с пологим минимумом, напоминая в этом отношении результаты Крюгера и Сакловского⁽¹²⁾ и Розенхолла⁽¹⁴⁾, полученные при изучении системы Pd—Ag—H. Для обеих металлических систем введение в сплав золота или серебра сопровождается увеличением размеров ячейки. Введение меди в сплав с палладием сопровождается уменьшением межatomного расстояния, а значение периода решетки для наводороженных сплавов монотонно убывает.

Изменение плотности тока в условиях наших опытов почти не сказывалось на значении периода решетки: для палладия, например, повышение D_k от 9 до 90 ма/см² увеличило параметр a от 4,034 до 4,037 кХ.

На рис. 3 приведены значения перенапряжения выделения водорода на дисперсных сплавах Pd — Au и Pd — Cu при $D_k = 9$ ма/см²^(14, 15) в зависимости от расстояния между ближайшими атомами металла. Значение

$= \frac{a\sqrt{2}}{2}$ для поляризуемых катодов промежуточного состава вычислялось на основании данных рис. 2. В отличие от кривых с резким минимумом, полученных при сопоставлении значений η_{H_2} и l для чистых металлов^(4, 5), в случае изучаемых сплавов наблюдается постоянство величин перенапряжения при изменении l от 2,65 до 2,85 кХ.

Государственный институт
прикладной химии

Поступило
13 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Д. Кондрашев, И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт, ДАН, 78, 729 (1951). ² Ю. Д. Кондрашев, И. П. Твердовский, ДАН, 99, 109 (1954). ³ A. Michel, M. Gallisot, C. R., 208, 434 (1939). ⁴ H. Leidheizer, J. Am. Chem. Soc., 71, 3634 (1949). ⁵ Н. Е. Хомутов, ЖФХ, 24, 1201 (1950). ⁶ Р. А. Карпова, И. П. Твердовский, ЖФХ, № 6 (1959). ⁷ И. А. Мосевич, И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт, Сборн. тр. Гос. инст. прикл. хим. по физ. хим., в. 42 (1959). ⁸ H. Neff, Zs. angew. Chem., 8, 505 (1956). ⁹ E. Owen, J. Iball, Phil. Mag., 16, 606 (1933). ¹⁰ В. Г. Кузнецов, Изв. сект. платины, 20, 5 (1947). ¹¹ J. Benard, J. Talbott, C. R., 222, 493 (1946). ¹² F. Krüger, A. Sacklowski, Ann. Phys., 78, 72 (1925). ¹³ G. Rosenhall, Ann. Phys., (5), 24, 297 (1935). ¹⁴ И. А. Мосевич, И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт, Сборн. тр. Гос. инст. прикл. хим. по физ. хим., в. 42 (1959). ¹⁵ Р. А. Карпова, И. П. Твердовский, Сборн. тр. Гос. инст. прикл. хим. по физ. хим., в. 42 (1959).

Д. Н. УСАЧЕВ, Н. Л. КЛИМАСЕНКО и А. Т. ВАГРАМЯН
О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ИОНОВ MnO_4' ; SeO_4'' ; ReO_4' ПРИ СОВМЕСТНОМ ВЫДЕЛЕНИИ
С ХРОМОМ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 IV 1959)

В предыдущих работах было показано ⁽¹⁾, что необходимым условием восстановления на катоде шестивалентного хрома до металла в растворе хромовой кислоты является наличие пленки на поверхности электрода: эта пленка затрудняет протекание сопряженных реакций восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного и разряд ионов водорода, в результате чего создается возможность осаждения металлического хрома.

Наличие пленки на катоде в процессе электроосаждения хрома вносит специфику в электродный процесс. Так, при введении в электролит катионов более электроположительных, чем хром, не удается осадить их совместно с хромом, несмотря на высокую величину катодной поляризации ⁽²⁾.

Можно полагать, что восстановления ионов шестивалентного хрома до металла при наличии прикатодной пленки происходит непосредственно из продуктов, образующих пленку. Как было показано ранее ⁽³⁾, для образования пленки необходимо присутствие в растворе чужеродных анионов.

Поскольку пленка непроницаема для катионов и для ее образования необходимо присутствие анионов, можно полагать, что разряжающиеся ионы хрома входят в пленку также в виде анионов; другие вещества, которые могут находиться в растворе в виде отрицательно заряженных ионов, будут способствовать образованию пленки и будут восстанавливаться на катоде вместе с хромом.

Для проверки этого предположения нами изучалось восстановление ряда анионов в растворе хромовой кислоты с добавкой серной кислоты.

Выбор металла для соосаждения с хромом оказался ограниченным, ибо из тех металлов, которые по термодинамическим данным могут быть выделены из водных растворов, лишь немногие могут существовать в хромовокислой среде в виде аниона. Одним из таких элементов является марганец, который дает ион MnO_4^- . Этот ион восстанавливается при весьма положительных значениях потенциала, так что в случае правильности высказанного выше предположения марганец должен осаждаться вместе с хромом.

Прежде чем приступить к описанию опыта, следует оговориться, что, поскольку было необходимо установить лишь сам факт возможности такого соосаждения, то качество осадка в данном случае играло второстепенную роль, и условия электролиза выбирались более или менее произвольно.

Марганец вводился в хромовокислый раствор в виде перманганата калия. Электролиз проводился при температуре 20° и плотности тока 0,1 а/см². Было обнаружено, что из раствора, содержащего в литре 2 моля CrO_3 ; 0,02 моля H_2SO_4 и 0,25 моля $KMnO_4$, осаждается сплав хрома с марганцем, содержащий по данным анализа 15% марганца и 85% хрома. Выход по току при этом практически не менялся по сравнению с раствором, не содержащим марганца. Для сравнения электролизу подвергался раствор, содержащий марганец не в виде аниона, а в виде двухвалентного катиона. Как и следовало ожидать, в этом случае марганец практически не попадал в электроосадок хрома.

Таким образом, приведенные опыты показывают, что если металл находится в электролите для хромирования в виде аниона, он осаждается на катод с хромом; если же он присутствует в виде катиона, соосаждения его с хромом не наблюдается. Это указывает на то, что разряжающийся ион входит в пленку в виде аниона.

В качестве другого объекта исследования был использован ион SeO_4^{--} , который имеет потенциал, достаточно положительный, чтобы выделяться из водного раствора. Потенциал системы $\text{SeO}_3^{--} + 4e \rightleftharpoons \text{Se}$ равен $+0,74$ в, что можно было ожидать, что селен, как и марганец, также будет осаждаться вместе с хромом на катоде.

Для опытов использовался стандартный хромовый электролит, содержащий 2,5 мол/л CrO_3 и 0,025 моль/л H_2SO_4 . Селен вводился в виде селеновой кислоты H_2SeO_4 . Оказалось, что в этом случае селен также соосаждается с хромом. Например, при концентрации селеновой кислоты в растворе 0,25 моль/л, электролитический осадок, полученный при температуре 20° и плотности тока 0,50 а/см², содержал 63% Cr и 37% Se. Общий выход по току не отличался от выхода хрома в отсутствие селеновой кислоты в растворе. Аналогичные результаты были получены при введении в электролит перрената калия. Качественный анализ показал в этом случае наличие в осадке селена, что также подтверждает возможность восстановления иона ReO_4^- совместно с хромом.

Точка зрения о том, что совместное осаждение с хромом возможно только тогда, когда соосаждающийся элемент находится в хромовом электролите в виде аниона, кроме описанных экспериментов подтверждается работами Шоме (4) и Роджерса и Бура (5) (хотя последняя была проведена в условиях, отличающихся от обычно применяемых при хромировании). Шоме впервые удалось осадить сплав хрома с молибденом из электролита, содержащего хромовую, молибденовую и серную кислоты. Роджерс и Бур получили сплав хрома с вольфрамом из раствора, содержащего хромовый ангидрид, вольфрамовый ангидрид, серную кислоту и лимоннокислый аммоний при pH 8. Следующей попыткой было получить сплав хрома с золотом. Известно, что золото образует прочные комплексы анионного типа с целым рядом ионов, поэтому можно было предполагать, что оно также будет проникать через пленку и разряжаться на катоде вместе с хромом. Опыт показал, что из раствора, содержащего 2,5 моль/л CrO_3 ; 0,25 моль/л $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и 0,025 моль/л H_2SO_4 , на катоде выделяется только хром. Золото же при электроосадке не было обнаружено.

Опыты с золотохлористоводородной кислотой показывают, что не все анионы могут быть восстановлены совместно с хромом. Отсутствие золота в осадке хрома, по нашему мнению, свидетельствует о том, что пленку могут образовывать анионы не всякого рода, а лишь определенного типа.

Таким образом, из описанных выше экспериментов видно, что вместе с хромом на катоде осаждаются те вещества, которые присутствуют в электролите для хромирования в виде анионов, способных входить в состав пленки. Те же металлы, которые присутствуют в растворе в виде катионов, в электролитический осадок хрома не попадают, хотя и могут иметь более положительный потенциал выделения, чем некоторые из указанных анионов. Это подтверждает предположение, что процесс электроосаждения хрома происходит непосредственно из продуктов, образующих пленку, и что разряжающиеся ионы входят в катодную пленку в виде анионов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
13 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, Г. И. Червова, Теория и практика электролитического хромирования, Изд. АН СССР, 1957. ² С. Kasper, J. Res. Nat. Bur. Standards, **14**, 693 (1935). ³ А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, ЖФХ, **32**, № 8, 1900 (1958). ⁴ S. C. Shome, J. Indian Chem. Soc., **34**, № 5, 399 (1957). ⁵ D. G. Rogers, A. A. Burr, J. Electrochem. Soc., **97**, № 2, 67 (1950).

В. Н. ЦВЕТКОВ и С. Я. МАГАРИК

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА*

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 27 III 1959)

До настоящего времени различие в строении изотактических и атактических полимеров наблюдалось только в твердой фазе. Обычно суждение о регулярности строения молекулярной цепи полимера делается на основании данных о его способности к кристаллизации. Однако только в разбавленном растворе, независимо от того, находилось ли растворимое высокомолекулярное вещество в аморфном или кристаллическом состоянии, представляется возможным непосредственное изучение степени регулярности строения его макромолекул. Статистическая теория полимерных цепей показывает, что стереоспецифичность строения цепи в принципе может влиять на ее конфигурацию, изменяя степень ее свернутости (термодинамическую гибкость) ⁽¹⁻³⁾. Однако экспериментальные работы не обнаружили различия в размерах и гидродинамических свойствах макромолекул изотактического и атактического полистирола ⁽¹⁻⁸⁾ и полипропилена ⁽⁹⁻¹²⁾ в растворе.

В настоящей работе делается попытка исследования стереоспецифичности полимера путем использования оптической анизотропии его молекул — свойства более чувствительного к строению молекулярной цепи, нежели ее размеры.

Наглядной иллюстрацией этой чувствительности могут служить, например, результаты, полученные при параллельном изучении полиметилметакрилата (ПММА) и полипаратретичного бутилфенилметакрилата (ПБФМА) — полимеров, имеющих одинаковое строение цепи главных валентностей, но отличающихся строением боковых молекулярных групп. Исследование показало, что при одинаковой степени полимеризации линейные размеры молекул второго полимера превосходят размеры молекул первого не более чем на 20% ⁽¹³⁾, тогда как их оптическая анизотропия его молекул больше в 20 раз и имеет противоположный знак ^(14, 15).

В настоящей работе проведено сравнительное изучение оптической анизотропии изотактического и атактического полистирола. Рентгенограмма изотактического полистирола, обработанного известным из литературы способом ^(5, 16), обнаруживала кристаллическое строение. Молекулярный вес изотактического полистирола, определенный по светорассеянию** в толуоле, оказался равным 800 000. Образец атактического полистирола был одной из фракций блочного полимера, полученного полимеризацией без инициатора при комнатной температуре.

Оптическая анизотропия полимеров определялась методом динамического двойного лучепреломления в растворителе (бромформ), показатель преломления которого совпадает с показателем преломления полистирола ($n = 1,6$), т. е. при отсутствии эффекта формы ⁽¹⁷⁾. В этом случае разности двух главных поляризуемостей статистического сегмента молекулы ($\alpha_1 - \alpha_2$) может быть непосредственно определена по характеристическим значениям двойного лучепреломления $[n]$ и вязкости $[\eta]$ раствора ⁽¹⁸⁾.

* Рентгенограммы получены Л. А. Волковой в лаборатории проф. М. В. Волькенштейна.

** Измерения светорассеяния выполнены В. Е. Эскиным в нашей лаборатории.

Для устранения возможных ошибок при определении концентраций, одновременно был использован метод подсчета Петерлина (¹⁹), согласно которому отношение $[\eta] / [\eta_0]$ может быть заменено отношением $\Delta n / g (\eta - \eta_0)$. При этих условиях разность $(\alpha_1 - \alpha_0)$ может быть вычислена по величине двойного лучепреломления $\Delta n / g$ и вязкости раствора η , без определения

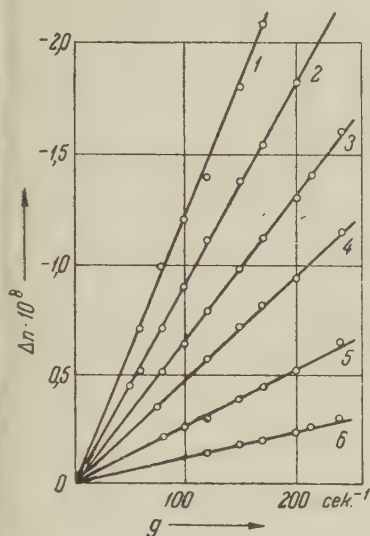


Рис. 1. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g . Изотактический полистирол в бромформе. Концентрации (в г/100 мл): 1 — 0,69, 2 — 0,58, 3 — 0,45, 4 — 0,33, 5 — 0,22, 6 — 0,12

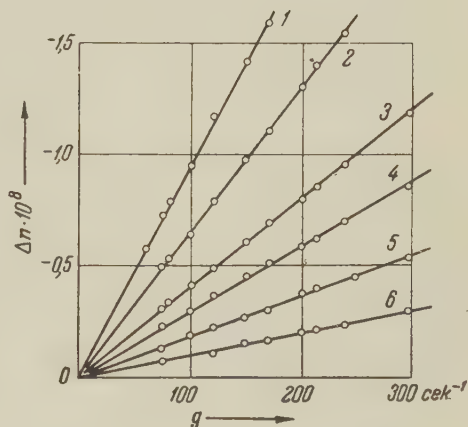


Рис. 2. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g . Атактический полистирол в бромформе. Концентрации в г/100 мл. 1 — 0,80, 2 — 0,62, 3 — 0,42, 4 — 0,32, 5 — 0,23, 6 — 0,13

его концентрации c (η_0 — вязкость растворителя). Применимость метода Петерлина к растворам полистирола в бромформе в широкой области концентраций была доказана в ряде работ (^{20, 21}),

Таблица 1

Вязкость и двойное лучепреломление полистиролов двух типов

Изотактический полистирол				Атактический полистирол			
$C, \frac{г}{100 \text{ мл}}$	$\frac{\Delta n}{g} \cdot 10^{10}$	$\eta, \text{сан-типуазы}$	$\frac{\Delta n}{g (\eta - \eta_0)} \cdot 10^{10}$	$C, \frac{г}{100 \text{ мл}}$	$\frac{\Delta n}{g} \cdot 10^{10}$	$\eta, \text{сан-типуазы}$	$\frac{\Delta n}{g (\eta - \eta_0)} \cdot 10^{10}$
0,69	1,22	7,9	21,0	0,80	0,97	9,0	13,5
0,58	0,93	6,8	19,6	0,62	0,67	6,9	13,5
0,45	0,67	5,3	20,8	0,42	0,41	5,1	13,6
0,33	0,48	4,4	21,1	0,32	0,30	4,2	14,0
0,22	0,28	3,5	20,4	0,23	0,20	3,5	13,2
0,12	0,15	2,8	20,4	0,13	0,10	2,9	12,3

Особое внимание было уделено проверке оптической чистоты и молекулярности раствора. Отсутствие сколько-нибудь заметного количества коллоидных примесей (нерастворимых кристаллитов, мицелл) было показано измерением двойного лучепреломления в магнитном поле (Коттон — Муттон-эффект) и определением степени деполяризации и асимметрии светорассеяния раствора.

Для измерения вязкостей мы пользовались обычным вискозиметром Оствальда. Универсальный динамооптиметр и оптическая схема описаны ранее (22). Длина ротора в нашем приборе 96 мм, ширина зазора 0,86 мм. Разность хода эллиптического компенсатора $\delta = 0,041\lambda$, где $\lambda = 5,5 \cdot 10^{-5}$ см.

Результаты измерений двойного лучепреломления в зависимости от градиента скорости представлены на рис. 1 и 2. Соответствующие значения $\Delta n/g$, помещенные во втором столбце табл. 1, получены с учетом собственного двойного лучепреломления бромформа, равного $\Delta n/g = 1 \cdot 10^{-12}$. Характеристические величины двойного лучепреломления, как видно из рис. 3, равны для изотактического полистирола $[n] = -52 \cdot 10^{-10}$

и для атактического полистирола $[n] = -34 \cdot 10^{-10}$. Характеристическая вязкость для обоих образцов в бромформе оказалась равной $[\eta] = 2,6 \cdot 100$ мл/г. Таким образом, для изотактического

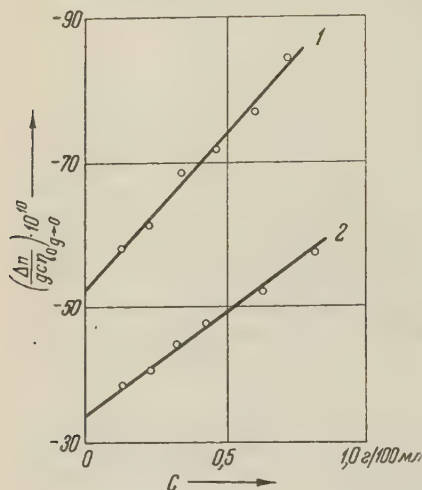


Рис. 3. Зависимость величины $\left(\frac{\Delta n}{g c \eta_0}\right)_{g \rightarrow 0}$ от концентрации. 1 — изотактический полистирол, 2 — атактический полистирол

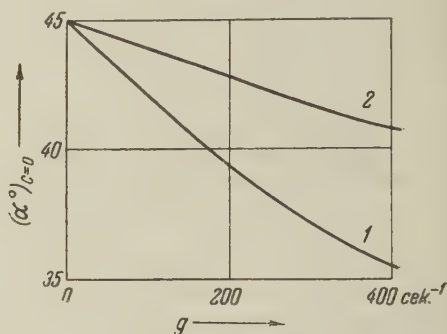


Рис. 4. Зависимость углов ориентации при бесконечном разбавлении $(\alpha^0)_{c=0}$ от градиента скорости g . 1 — изотактический полистирол, 2 — атактический полистирол

полистирола отношение $[n]/[\eta] = -20,0 \cdot 10^{-10}$, для атактического — $[n]/[\eta] = -13,1 \cdot 10^{-10}$. Значения $\Delta n/g$ ($\eta - \eta_0$), приведенные в последнем столбце табл. 1, хорошо совпадают с величиной $[n]/[\eta]$.

Вычисленные по формуле работы (18) величины оптической анизотропии для изотактического полистирола $(\alpha_1 - \alpha_2) = -224 \cdot 10^{-25}$ см³, для атактического полистирола $(\alpha_1 - \alpha_2) = -146 \cdot 10^{-25}$ см³. Последнее значение находится в удовлетворительном согласии с данными, полученными в ряде работ (20-24).

Результаты измерений углов ориентации α представлены на рис. 4, где изображена зависимость $\alpha = f(g)$ для растворов изотактического (кривая 1) и атактического (кривая 2) полистиролов, соответствующая условиям бесконечного разбавления. Приведенные графики показывают, что характеристическая величина ориентации $\left[\frac{\varphi}{g}\right] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \left(\frac{\pi/4 - \alpha}{g}\right)$ для изо-

тактического образца значительно превышает ее значение для атактического полистирола. Принимая во внимание равенство средневязкостных размеров макромолекул обоих образцов (характеристические вязкости их в бромформе совпадают), факт различия величин $[\varphi/g]$, очевидно, следует объяснить большей полидисперсностью изотактического (нефракционированного) образца (25-27).

При обсуждении основного результата работы — факта превышения величины $(\alpha_1 - \alpha_2)$ для изотактического образца над ее значением для атактика более чем в полтора раза — следует иметь в виду принципиальную

возможность существования двух факторов, влияющих на оптическую анизотропию молекулярной цепи при изменении степени ее стереорегулярности. Первой причиной, на которую уже указывалось выше, может являться изменение конфигурации основной молекулярной цепи с возрастанием ее стереорегулярности. Это изменение может привести к росту или уменьшению статистических размеров полимерных цепей⁽²³⁾, а вместе с этим изменить и их оптическую анизотропию⁽²⁴⁾.

Другой фактор, который следует учесть, — возможное изменение степени заторможенности вращения в боковых группах молекул при переходе к стереорегулярному полимеру. Заторможенность вращения в боковых группах, обусловленная взаимодействием последних⁽¹⁴⁾, может резко возрастать при переходе от синдиотактической формы к изотактической, поскольку в последней расстояние между боковыми радикалами цепи значительно сокращено.]

Это обстоятельство, по-видимому, может иметь решающее значение для цепей полистирола, анизотропия которых в основном определяется разностью поляризуемостей и положением бензольного кольца. При этом отрицательная анизотропия ($\alpha_1 - \alpha_2$) цепи полистирола есть следствие того, что плоскости боковых фенильных групп, совершая вращательные качания около связи Салл-фатич—Сагоматич, имеют преимущественное направление, нормальное к цепи главных валентностей. Торможение этих вращательных качаний при переходе от атактической к изотактической структуре, очевидно, должно увеличивать отрицательную анизотропию цепи, что и было обнаружено нашими опытами.

В какой мере наблюдаемая нами закономерность является общей для полимеров другого строения (например, не содержащих бензольных колец боковых группах) в настоящее время может решить лишь ряд дальнейших экспериментов.

Изложенная здесь работа показывает, что, по крайней мере, для полимеров исследованного нами типа динамическое двойное лучепреломление может быть использовано как метод количественной характеристики степени их стереорегулярности.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность Л. А. Волковой и В. Е. Эскину за помощь в работе, О. М. Шибановой за полезные советы при приготовлении растворов и О. Б. Птицыну за интересную дискуссию.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
27 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, ЖФХ, 28, 213 (1954). ² Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ, 24, 1998 (1954). ³ О. Б. Птицын, Ю. А. Шапонов, ЖТФ, 27, 2744 (1957). ⁴ F. W. Peakar, J. Polymer Sci., 22, 25 (1956). ⁵ F. Danusso, G. Moraglio, J. Polymer Sci., 24, 161 (1957). ⁶ G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio, Makromolek. Chem., 20, 37 (1956). ⁷ F. Ang, J. Polymer Sci., 25, 126 (1957). ⁸ W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, S. Newman, J. Phys. Chem., 68, 1586 (1958). ⁹ Ciampa, Chim. et industrie, 38, 298 (1956). ¹⁰ F. Ang, H. Mark, Montsh. Chem., 88, 427 (1957). ¹¹ R. Chiang, J. Polymer Sci., 28, 235 (1958). ¹² F. Danusso, G. Moraglio, Makromolek. Chem., 28, 250 (1958). ¹³ В. Н. Цветков, С. И. Кленин, ЖТФ, 28, 1019 (1958). ¹⁴ В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, ЖТФ, 28, 97 (1958). ¹⁵ С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, ЖФХ, 33, № 4, 835 (1959). ¹⁶ J. Williams, I. Van-Den-Berghe, K. Dunham, W. Dulmage, J. Am. Chem. Soc., 79, 1717 (1957). ¹⁷ В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, ДАН, 97, 647 (1954). ¹⁸ W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 29, 71 (1946). ¹⁹ A. Peterlin, Bull. scient. Conseil. Acad. R. P. F. Y., 1, 39 (1953). ²⁰ E. V. Frisman, V. N. Tsvetkov, J. Polymer Sci., 30, 297 (1958). ²¹ Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Краснопереорова, Высокомолекулярн. соединения, № 3 (1959). ²² Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, ЖЭТФ, 23, 690 (1952). ²³ V. N. Tsvetkov, J. Polymer Sci., 23, 151 (1957). ²⁴ В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, ДАН, 115, 911 (1957). ²⁵ C. Sadron, J. phys., 9, 381 (1938). ²⁶ G. Scheraga, J. Chem. Phys., 19, 983 (1951). ²⁷ В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, ЖФХ, 21, 261 (1947). ²⁸ Ю. Я. Готлиб, ЖТФ, 28, 80 (1958).

Р. Т. ГРАЦИАНОВА
МОРСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ ТУРНЕЙСКОГО ЯРУСА
В ГОРНОМ АЛТАЕ

(Представлено академиком А. А. Трофимуком 19 II 1959)

Летом 1957 г. при проведении тематических работ по стратиграфии девона Горного Алтая автором был посещен район с. Черемшанки в Северном Алтае, где в 1948 г. Г. А. Курганов собрал фауну брахиопод, определения которой впервые для Горного Алтая дали фамен (¹).

Фаменские отложения залегают здесь трансгрессивно на нижнем девоне и образуют синклинали. При составлении разреза черемшанской синклинали в породах, лежащих выше горизонта с фаменскими брахиоподами, А. И. Науменко (Томский государственный университет) была найдена еще одна фауна. Состав последней (по определениям автора) свидетельствует о том, что верхняя половина черемшанского разреза сложена турнейскими морскими осадками, наличие которых в Горном Алтае до настоящего времени нигде не фиксировалось.

Разрез черемшанской синклинали в левом и правом бортах ключа Филаретова, по данным А. И. Науменко и автора, представляется в следующем виде (снизу вверх):

1. Конгломерат мелкогалечный, красный, с галькой серых кварцитов, лилово-серых песчаников, красных алевролитов и глинистых сланцев. Цемент глинистый, красный Мощность 5 м

2. Переслаивающиеся песчаники, бордовые, с пропластком белых кварцевых конгломератов, глинистые сланцы красные, мергелистые сланцы желтовато-серые Мощность 5 м

3. Песчаники известковистые, серые и светло-серые, с прослоями алевролитов желтовато- и табачно-серых. В верхах пачки в грязно-сером сильно известковистом песчанике присутствует фауна брахиопод: *Plicatifera prae longa* (Sow.), *Cyrtospirifer archiaci* (Vern.), *C. verneuili* (Murch.), *C. tschernyschewi* Khalf., *C. sibiricus* (Leb.), *C. cf. sulcifer* (Hall et Cl.), *C. insulcifer* Vas. var. *sphaeroidea* Nal Мощность 200 м

4. Известняк песчанистый темно-серый Мощность 30 м

5. Песчаники известковистые темно- и черно-серые с фауной мшанок и криноидей плохой сохранности. Тонкий прослой темно-серого известняка Мощность 60 м

6. Песчаники известковистые, серые и светло-серые, с фауной брахиопод: *Schuchertella tomkiensis* Jan., *Dictyoclostus cf. burlingtonensis* (Hall) Pustula cf. *pustulosiformis* (Rot.), *Neospirifer cf. derzhavini* Jan., *Spirifer ex gr. tornacensis* Kon., *Sp. cf. kasachstanensis* Sim Мощность 170 м

7. Известняк песчанистый, черно-серый, с фауной брахиопод: *Schuchertella tomkiensis* Jan., *Pustula pustulosa* (Phill.), *Spirifer ex gr. tornacensis* Kon., *Sp. cf. ussiensis* Tolm., *Sp. cf. kasachstanensis* Sim., *Syringothyris cf. hannibalensis* (Sw.), *Athyris* sp. Мощность 20 м

8. Известняк песчанистый, грязно-серый, с фауной брахиопод (*Plicatifera cf. hyperborea* (Nal.) Мощность 25 м

9. Песчаники известковистые серые, плотные, с бедной фауной брахиопод, мшанок, криноидей плохой сохранности Мощность 70 м

10. Известняк серый, фауна кораллов (*Caninia cylindrica* (Sc.)) Мощность 15 м
11. Сланцы мергелистые серые Мощность 15 м
12. Известняк песчанистый, черный, с бедной фауной мшанок и криноидей Мощность 15 м
13. Известняк темно-серый среднекристаллический, без фауны Мощность 30 м

По поводу приведенного разреза должна быть следующая оговорка: ввиду сильной задернованности мощности горизонтов и пачек даются приближенно; по этой же причине фауна брахиоподовых горизонтов 6—8 могла быть в некоторой степени перемешанной, так как собиралась она частично из свалов.

Анализируя списки фауны отдельных горизонтов разреза, видим, что в песчаниках горизонта 8 присутствует верхнефаменский комплекс брахиопод, составленный в основном видами, распространенными в Европейской части СССР и в Кузнецком бассейне. Однако виды *Cyrtospirifer sulcifer* (H. et Cl.) и *C. insulcifer* Vas. var. *sphaeroidea* Nal. сближают данную фауну с одновозрастными фаунами Юго-Восточного Алтая и Казахстана⁽²⁾. Интересно отметить, кстати, что *Cyrtospirifer sibiricus* (Leb.) у нас так же, как и в Западном Тянь-Шане, находится в составе девонской фауны⁽³⁾. Изучение внутреннего строения наших представителей названного вида показало наличие у них дельтириальной пластинки.

Фауна горизонтов 6, 7 и 8 является четко турнейской и по составу примерно соответствует фауне тайдонской биостратиграфической зоны Кузнецкого бассейна (по А. П. Ротаю). Присутствующие здесь европейские и казахстанские виды в своих провинциях занимают в общем такое же стратиграфическое положение в пределах середины и верхов турнейского яруса.

По географическому типу рассмотренная фауна ближе всего стоит к фаунам соответствующего возраста Кузнецкого и Горловского бассейнов и Колывань-Томской складчатой области. Но присутствие оригинального вида *Spirifer* cf. *kasachstanensis* Sim. предполагает существование связующих путей между турнейскими морями Северного Алтая и Казахстана.

Изложенные новые данные позволяют сделать некоторые предварительные выводы:

1. В северной части Ануйско-Чуйского прогиба на протяжении конца фаменского и начала турнейского веков существовал морской бассейн, имевший прямые связи с морями, расположенными севернее, северо-восточнее и северо-западнее. Протяженность этого бассейна по всему Ануйско-Чуйскому прогибу и связь его с морями юга и юго-запада для фаменского времени весьма вероятна, для турнейского — неясна.

2. Переход девонских отложений в карбоновые для этой части Ануйско-Чуйского синклиория непрерывен. Границу между системами возможно провести только по смене фауны — в кровле слоев, богатых циртоспириферами.

3. Черемшанская свита Горного Алтая, датированная в унифицированной стратиграфической схеме как D_3fm , включает в себя также и турнейские отложения ($D_3fm - C_1t$).

Институт геологии Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступило
9 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Т. Грацианова, Тр. Геол. и геофиз. инст. Зап.-Сиб. фил. АН СССР, в. 10 (1950). ² Р. Т. Грацианова, Совещ. по унификации стратиграфич. схем допалеозоя и палеозоя Восточного Казахстана, Тезисы, Алма-Ата, 1957. ³ Н. П. Васильева, Б. В. Поляков, Тр. Ленинградск. общ. естествоиспыт., 69, № 2 (1957).

Б. И. КОШЕЧКИН

СТРАТИФИКАЦИЯ ДОННЫХ ОСАДКОВ ТАМАНСКОГО ЗАЛИВА И ЕЕ СВЯЗЬ С ВНУТРИВЕКОВЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ КЛИМАТА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 21.III 1959)

Как известно, до недавнего времени Таманский залив был почти целиком изолирован от поступления черноморских вод косами Чушка и Тузла и практически не был подвержен влиянию водообмена между Черным и Азовским морями.

После образования осенью 1925 г. Тузлинской промоины залив из застойного бассейна с лиманным режимом превратился в акваторию с относительно интенсивной горизонтальной и вертикальной циркуляцией более соленых вод. Такое резкое изменение гидрологического режима существенно отразилось и на условиях осадкообразования. Если прежде в Таманском заливе отлагались илистые осадки, то уже на следующий год после образования промоины была отмечена аккумуляция на илах ракушечных и песчано-ракушечных отложений (*). Их накопление, интенсивно протекавшее в процессе развития промоины, в настоящее время в связи с ее обмелением и ослаблением гидродинамической активности вод заметно угасло и в заливе снова возникла обстановка, благоприятная для илообразования.

Как показало сопоставление результатов повторных промеров промоины, выполнявшихся начиная с 1928 г., площадь живого сечения промоины изменилась лишь очень незначительно, так как одновременно с развитием промоины в ширину за счет размыва корневой части косы, и в особенности юго-восточной оконечности острова, происходил ее занос и обмеление. Вследствие такого обмеления и происходит постоянное уменьшение интенсивности горизонтальной циркуляции вод в заливе, т. е. в нем вновь начинают господствовать лагунные условия.

Для уточнения зависимости между вещественным составом донных осадков и динамикой промоины было вычислено содержание ракушечного материала от основания новообразованного ракушечного горизонта до поверхности дна в отрезках, число которых равно количеству лет со времени прорыва косы. Полученные при этом данные были нанесены на график (рис. 1), где кривая, характеризующая изменение вещественного состава осадка во времени (1), была сопоставлена с кривой, характеризующей уменьшение глубины Тузлинской промоины (2).

При таком сопоставлении кривых невозможно ожидать их абсолютно точного соответствия, ибо количество ракушечного материала в осадке зависит от многих привходящих частных и не поддающихся учету причин чисто биологического характера. Однако при сравнении кривых видна несомненная взаимозависимость хода осадкообразования от степени заносимости промоины.

При зондировании толщи донных осадков Таманского залива трубкой системы ГОИН, сопровождавшемся массовым отбором колонок грунта длиной до 1,5 м, установлено последовательное чередование горизонтов илистых осадков с горизонтами или прослоями заиленной ракушки и ракушечного детрита. При этом характерны постепенные переходы ракушечного

горизонта в илестый в верхних слоях ракушечных горизонтов и наличие более резкой границы между илестыми и ракушечными отложениями в основании ракушечных горизонтов. Такая последовательная смена горизонтов, различных по своему вещественному составу, отмечена трижды, что свидетельствует о нескольких сменах физико-географических условий в пределах рассматриваемой акватории в прошлом. При изучении стратификации осадков установлено, что ракушечные и песчано-ракушечно-илестые прослои приурочены преимущественно к одним и тем же горизонтам: от 20—25 до 35—40, от 70—80 до 80—90 и от 110—120 до 120—130 см.

На фоне общего высокого содержания илестого материала (фракция < 0,01 мм составляет на всех горизонтах колонок 32—95% веса пробы) ракуша и ракушечный детрит в перечисленных горизонтах последовательно составляют 19; 26 и 10%, в то время как в разделяющих их горизонтах ила количество ракушечного материала не превышает 6—7%.

Ракуша в отмеченных прослоях представлена следующими эвригалинными и характеризующими воды пониженной солености видами: *Cardium exiguum* Gm., *Mytilus galloprovincialis* Lam., *Abra ovata* Phil., *Mytilaster lineatus* Gm., *Cerithium reticulatum* D.C. и *Retusa truncatula* Brug. — и отсутствующими в современном биоценозе соленюбивыми формами *Venus gallina* L. и *Tapes proclivis* Mil.

Отмеченное чередование прослоев хорошо увязывается с основными моментами эволюции косы Тузлы, испытавшей на протяжении исторического времени неоднократную смену фаз размыва и намыва. Принимая во внимание, что верхний песчано-ракушечно-илестый горизонт отвечает последней по времени фазе размыва Тузлы, становится возможным датировать второй ракушечный горизонт, так как вторая, наиболее близкая к нашему времени, фаза размыва косы и открытого положения Таманского залива фиксируется при сопоставлении картографических материалов и относится ко второй половине XVIII в., когда на месте косы, к северо-западу от ее корневой части, располагалась лишь цепочка островков ⁽²⁾, которая не могла серьезно препятствовать водообмену между западной частью Таманского залива и Керченским проливом.

Средняя вычисленная по профилю мощность горизонта ила, заключенного между горизонтом песчано-ракушечно-илестых отложений, отвечающим времени после прорыва косы в 1925 г., и горизонтом, отвечающим второй половине XVIII в., составляет 410 мм. Тогда нетрудно подсчитать и скорость илонакопления, составлявшую в течение 124 лет ~ 3,3 мм ежегодно.

Нижележащий горизонт песчано-ракушечно-илестых отложений по своей мощности мало отличается от горизонта, отвечающего современному открытому положению промоины, и время его образования можно определить примерно как 20 лет. Средняя мощность нижележащего прослоя илов составляет 267 мм. Тогда, имея в виду вычисленную выше скорость осадкообразования, время замкнутого положения Таманского залива следует отнести к первой и началу второй половины XVII в., т. е. оно составляет примерно 100 лет. Ему предшествует открытое положение залива, продолжавшееся 25—30 лет.

Сопоставление полученных скоростей осадкообразования с данными, полученными при других исследованиях, показывает, что в Таманском заливе они в 3,6 раза больше, чем в Азовском море ⁽⁵⁾, и в 2,4 раза больше, чем

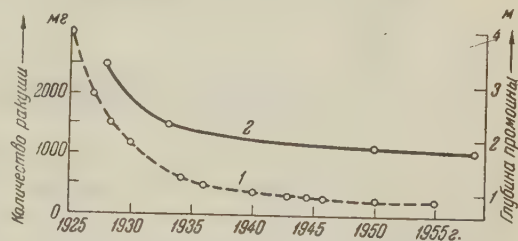


Рис. 1. Графики обмеления Тузлинской промоины и содержания ракушечного материала в колонках грунта Таманского залива

в соляных озерах Крыма (4). Это кажущееся несоответствие легко объясняется, если иметь в виду, что взвешенный материал, приносимый Доном и Кубанью, значительной частью выносится в Керченский пролив. Таманский залив в этом случае играет роль отстойника, аккумулирующего взвеси азовских вод. Другим обстоятельством, определяющим интенсификацию процессов осадконакопления, является отмеченная рядом исследователей исключительно высокая продуктивность фитобентоса, обусловленная особо благоприятными гидрохимическими условиями (6).

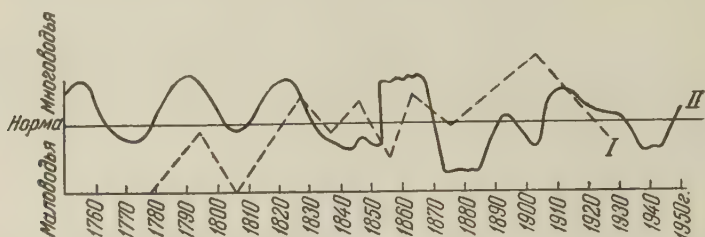


Рис. 2. Степень размытости косы Тузлы (I) и внутривековые изменения увлажненности территории между Обью и Уралом (II)

Установленные фазы наиболее значительного размыва Тузлы и отвечающие им отрезки времени, когда в Таманском заливе происходила аккумуляция преимущественно ракушечного материала, хорошо укладываются в рамки установленных в Крыму по историческим данным влажных климатических периодов 1850—1870 и 1920—1955 гг. (1). В более широком плане эту зависимость следует рассматривать в свете внутривековой климатической изменчивости, обусловленной для территорий юга СССР влиянием Азорского климатического максимума. Пути воздушных масс, формирующиеся в пределах последнего, идут через Черное море, Кавказ и Каспийское море на Среднюю Азию и Западную Сибирь, где внутривековая изменчивость увлажненности выражена достаточно четко и исследована наиболее полно А. В. Шнитниковым на примере степных озер между Уралом и Обью (2).

Сопоставление графическим путем циклов размыва и намыва Тузлы, установленных В. Ю. Визе (2) и уточненных нами, с ходом внутривековой изменчивости увлажненности (рис. 2) позволяет подтвердить зависимость процесса осадкообразования и осадконакопления от внутривековой климатической изменчивости. Такая зависимость является сложной: климатические изменения вызывают соответствующие изменения уровня бассейна, а эти последние влияют на интенсивность абразионного процесса, вызывая при уменьшении темпа поднятия или стабилизации уровня прогрессирующее уменьшение насыщенности питающих косу потоков наносов, при увеличении же темпа движения уровня — намыв и рост аккумулятивных форм. Однако несмотря на сложность и многостепенность такой связи, общая качественная зависимость при приведенных сопоставлениях выступает достаточно четко и позволяет прийти к выводу о том, что во всех случаях наблюдаются однонаправленные процессы, которые следуют показанным выше хорошо выраженным ритмам.

Лаборатория аэрометодов
Академии наук СССР

Поступило
18 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Борисов, Изв. Всесоюз. геогр. общ., 88, в. 6 (1956). ² В. Ю. Визе Изв. Центр. гидрометбюро, в. 7 (1927). ³ Д. З. Захаров, Бюлл. погоды и состояния моря, № 32, Феодосия (1926). ⁴ Ю. В. Первольф, Тр. Соляной лаб. АН СССР, в. 14 (1937). ⁵ М. В. Федосов, ДАН, 84, № 3 (1952). ⁶ Т. Б. Форш-Меншуткина, Тр. Лаб. озероведения АН СССР, 2, 1953. ⁷ А. В. Шнитников, Зап. Геогр. общ. СССР, 16, 1957.

Л. В. ЛИНЕЦКАЯ

О КОНГЛОМЕРАТАХ ПАЛЕОГЕНА СЕВЕРНОГО СКЛОНА СОВЕТСКИХ КАРПАТ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 13 II 1959)

Большинство исследователей, занимавшихся изучением геологии советской части Восточных Карпат, упоминали о конгломератах как литологической разности пород флиша.

Некоторые на основании находок фауны в гальках и изучения их состава делали широкие палеогеографические выводы и построения^(1,6). Однако состав конгломератов оставался долгое время детально не изученным. Только в 1955—1958 гг. была сделана попытка систематического изучения известкового состава и распределения конгломератовых прослоев в палеогене Скибовой зоны Карпат.

Разрез палеогена Скибовой зоны начинается палеоценом — плитовыми и яремчанскими слоями⁽²⁾. Конгломераты и гравелиты встречаются в них в Покутских Карпатах и центральной части Скибовой зоны.

Мощность прослоев их непостоянна и изменяется в пределах 0,05—1,5 м. Размер гальки не превышает 5 см.

Конгломераты содержат породы рифея (зеленые филлиты), верхней юры (известняки с кальпионеллами, органогенно-обломочные и другие разности), верхнего мела (известняки с иноцерамами и фиссуринами, имеющие широкое распространение в верхнем мелу Предкарпатья), песчаники, мергели и сланцы нижнего мела. Кроме того, встречается много органических остатков: обломков члеников криноидей, раковин пелеципод и многочисленных желвачков багряных водорослей, часто целиком заполняющих верхнюю часть конгломерато-гравелитовых прослоев (разрезы по рр. Прут, Рыбница, Черемош и др). Багряные водоросли в палеогене Карпат характерны только для плитовых слоев и отсутствуют в остальной части разреза⁽⁴⁾.

В центральной части Скибовой зоны (междуречье Прут — Опор) в плитовых слоях встречаются гравелиты, по составу почти ничем не отличающиеся от конгломератов южной, Покутской, части Карпат.

В верхней части палеоцена — ямненской свите — конгломераты обнаружены в северо-западной части Скибовой зоны (районы между р. Опор и государственной границей с Польской Народной Республикой), отсутствуют в центральной, где отмечаются редкие маломощные линзы гравелитов. На юге наряду с гравелитами присутствуют маломощные линзы конгломератов.

В северо-западной части ямненские конгломераты состоят из пород рифея, силура, девона, карбона, триаса, нижней и верхней юры, нижнего мела, палеоцена с багрянками⁽⁴⁾. Для гравелитов центральной части характерны только устойчивые к истиранию породы рифея, верхней юры и нижнего мела. В Покутских Карпатах состав гальки остается таким же, как и в плитовых слоях.

В северо-западной части Скибовой зоны разрез эоцена плохо расчленен. Конгломераты там маломощные, чаще в нижней части флишевых ритмов встречаются гравелиты. Состав галек и гравия сходен с составом конгломератов ямненской свиты.

В центральной и юго-восточной частях Скибовой зоны и Покутских Карпатах в разрезе эоцена выделяются манявская, выгодская и быстрицкая свиты.

Манявская свита бедна конгломератами.

В центральной части Скибовой зоны мы наблюдали только редкие маломощные прослои мелкогалечниковых конгломератов, а чаще гравелиты, содержащие зеленые филлиты рифея, известняки верхней юры, черные аргиллиты, кремни и песчаники нижнего мела.

Наиболее многочисленные пласты и линзы конгломератов и гравелитов приурочиваются к верхней части выгодской и нижней части быстрицкой свит. В ряде разрезов (рр. Сукель, Опор, Чечва и др.) отдельные конгломератовые прослои достигают 2—4, иногда 10 м мощности и состоят из гальки и гравия в смеси с венлок-лудловскими граптолитами, светло-серых, иногда пестрых песчаных пород девона (?), известняков с фауной верхней юры, галек конгломератов типа «веррукано» триаса, черных аргиллитов, песчаников, кремней нижнего мела и известняков и песчаников верхнего мела.

Породы эоцена Покутских Карпат содержат маломощные прослои конгломератов и гравелитов, в которых найдены зеленые филлиты рифея, юрские и верхнемеловые известняки. Гальки пород силура, девона, карбона триаса отсутствуют.

Породы менилитовой серии в пределах Скибовой зоны конгломератов не содержат. В нижней части песчаных прослоев (кливский горизонт) иногда встречается только гравий зеленых филлитов и юрских известняков.

Конгломераты в поляницкой серии особенно многочисленны в Покутских Буковинских Карпатах и в северо-западной части Скибовой зоны и Предкарпатского прогиба.

Мощные пласты и пачки конгломератов и гравелитов приурочиваются к нижней части поляницкой серии, но иногда встречаются в средней и верхней ее частях. В Покутье и Буковине, помимо пород рифея, юры, нижнего и верхнего мела, часто основную часть конгломератов составляют обломки пород палеогенового карпатского флиша.

Для всех свит палеогена наблюдается закономерное постепенное исчезновение конгломератов с северо-востока Скибовой зоны на юго-запад и замещение их гравелитами. В этом же направлении изменяется (упрощается) и вещественный состав. В крайних юго-западных скибах (Сокольской, Зеленомянки, Парашки) отмечаются кварцсодержащие разности зеленых филлитов, стекловатые песчаники, кремни и редкие сильно разрушенные окремненные юрские известняки.

Вещественный состав гальки конгломератов и их пространственное распределение указывают на то, что в Скибовую зону (в современном ее понимании) обломочный материал поступал с обширной суши, обрамляющей флишевые палеогеновые бассейны с северо-востока. Учитывая надвиг Скибовой зоны Карпат на Предкарпатский прогиб, можно предположить, что эта суша располагалась в пределах современного фундамента прогиба и юго-западной окраины Русской платформы. Строение ее было неоднородным, что указывает на неоднородность фундамента Предкарпатского прогиба.

Состав гальки и гравия в палеогене северо-западной части Скибовой зоны остается почти постоянным и значительно отличается от состава гальки и гравия центральной и юго-восточной ее частей. Судя по составу, можно сделать вывод, что фундамент северо-западной части прогиба был сложен породами рифея, силура, девона, карбона. Конгломераты типа «веррукано» (триас), вероятно, были распространены не повсеместно и перекрывались породами юрской системы и нижнего мела. Наличие среди ямненских конгломератов гальки палеоцена с багряными водорослями указывает на более широкое распространение плитовых слоев по сравнению с остальным разрезом палеогена и на отложение его в пределах фундамента Предкарпатского прогиба.

Анализ геофизических материалов, пространственное положение Свенцких гор и другие данные позволили еще О. С. Вялову (¹), С. И. Субботину (⁵) и другим исследователям предположить, что западная часть Предкарпатского прогиба имеет герцинский складчатый фундамент. Исследования состава гальки подтверждают это предположение и указывают, что погребенная складчатая область герцинид в фундаменте прогиба протягивается только к северо-западу от линии Стрый — Сколе. Кроме того, это положение подтверждается глубоким бурением во внешней зоне Предкарпатского прогиба; складчатые палеозойские отложения были вскрыты скважинами в Рудках, Добрянах и Кохановке.

Гравелиты, встречающиеся в породах ямненской серии, центральной части Скибовой зоны, на участке между рр. Опор и Прут, указывают на то, что зеленые и красные филлиты приносились в эти районы течениями с северо-западного и юго-восточного частей Ямненского бассейна, а громадное количество рыхлого песчаного материала и редкие обломки юрских и верхнемеловых известняков поступали с участка суши, расположенного северо-восточнее, т. е. из районов фундамента центральной части Предкарпатского прогиба. В ямненское время эрозия там еще не достигла палеозойских и более древних отложений. Начиная с манявского времени эрозионный срез суши, расположенной в центральной части фундамента Предкарпатского прогиба на участке между линиями Стрый — Сколе на северо-западе и Коломыя — Яремча на юго-востоке, достиг более древних пород, в связи с чем среди конгломератов палеогена центральной части Скибовой зоны наряду с галькой юры и мела мы встречаем породы рифея, силура, девона. Таким образом, исходя из состава гальки конгломератов, мы могли предполагать, что центральная часть фундамента Предкарпатского прогиба сложена складчатыми породами рифея, которые перекрыты нижнепалеозойскими (силур, девон), юрскими и верхнемеловыми породами, по литологическому составу очень сходными с породами внешней зоны Предкарпатя и юго-западной окраины Русской платформы.

Наличие среди гальки пород нижнего мела и палеоцена, отсутствующих во внешней зоне, указывает на сравнительно широкое распространение нижнемеловых и палеоценовых отложений в пределах фундамента внутренней зоны прогиба.

Строение фундамента Покутско-Буковинской части Предкарпатского прогиба резко отличается от фундамента его центральной части. Отсутствие среди палеогеновых конгломератов гальки пород силура, карбона и триаса указывает, что в основании фундамента Покутско-Буковинской части прогиба лежат складчатые породы рифея, перекрытые образованиями верхней юры, нижнего и верхнего мела. По сравнению с другими районами породы фундамента в Покутско-Буковинской части прогиба образуют четко выраженный выступ.

В поляницкое время, по сравнению с палеогеном, положение источников сноса и характер обломочного материала резко изменились. Наряду с меловыми, юрскими и более древними породами, приносившимися с северо-востока, главную массу обломочного материала в это время давали породы мелового и палеогенового флиша, поступавшего за счет размыва островных участков внутри Поляницкого бассейна и суши, возникшей на месте значительной части Карпат к юго-западу от Поляницкого бассейна.

Институт геологии полезных ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
27 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. С. Вялов, Уч. зап. Львовск. гос. унив. им. И. Франко, **38**, 86, 9, 33 (1955).
² Я. О. Кульчицкий, К. Л. Хлопонин, Геология нефти, **9**, 31 (1957).
³ Л. В. Линецкая, Докл. АН СССР, **7**, 778 (1958). ⁴ В. П. Маслов, В. Н. Утробин, Изв. АН СССР, сер. геол., **12**, 75 (1958). ⁵ С. И. Субботин, Глубинное строение Карпат, Киев, 1955. ⁶ I. Nowak, Zarys tektoniki Polski, Krakow, 1927.

А. И. МОСКВИТИН

НОВЫЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА ДРЕВНЕЙШЕГО ОЛЕДЕНЕНИЯ РУССКОЙ РАВНИНЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 III 1959)

При исследовании «плиоцена» в Среднем Поволжье мною было обращено внимание сначала на признаки воздействия плавучих льдов на прибрежные осадки, сочетающиеся с появлением ленточно наслоенных илов и пыльной темнохвойной тайги, обнаруженной в них, затем — на следы смятия прибрежных и пляжевых осадков, сравнимые с обычными криотурбациями ⁽³⁾. Тогда же были высказаны предположения о, вероятно, очень большом «плиоценовом», или акчагыльском, возрасте морены первого оледенения Русской равнины. Так как опубликованных данных, подтверждающих эту точку зрения, в то время было еще очень мало, то сопоставления эти были восприняты недоверчиво и встретили возражения. Несколько позже высказывания о следах сильного похолодания в акчагыле на основании изучения литологии осадков и заключенной в них пыли мы находим у саратовских геологов ⁽¹⁾. Были признаны за мерзлотные образования котловидные фигуры в пляжевых акчагыльских осадках у с. Барсукова, в низовьях р. Белой, и другими исследователями ⁽⁶⁾. Наконец, в настоящее время опубликованы все известные по этому вопросу данные ^(4, 5).

При полном признании этих пылевых и литологических доказательств вопрос о соответствии их развитию обширного континентального оледенения на Русской равнине можно было бы считать окончательно разрешенным. Однако некоторым исследователям приводившиеся мною доказательства кажутся еще малоубедительными, хотя они и согласуются с появляющимися и в западно-европейской геологической литературе все новыми и новыми наблюдениями ^(7, 8, 10, 11).

Наиболее убедительным оказывается сочетание палинологических данных с криологическими — со следами таких движений грунта, какие наблюдаются ныне в деятельном (оттаивающем летом) слое грунта над постоянной («вечной») мерзлотой. Правда, и в этих случаях отдельными исследователями делаются попытки истолкования криотурбаций действием оползней ⁽²⁾, или «прорыва плывунов» (Е. В. Шанцер). Опровержение поданных взглядов дается мною в другом сообщении, здесь же мне хочется привести новые наблюдения над весьма эффектно выраженными следами мерзлоты в акчагыльских (хапровских и ергенинских) песках, произведенные в конце 1958 г. большой группой специалистов по четвертичному периоду: Л. И. Алексеевой, Ю. М. Васильевым, В. И. Громовым, Н. А. Лебедевой, А. И. Москвитиным, К. В. Никифоровой, Н. В. Ренгартен и др. (Геологический институт АН СССР); Н. А. Сигаевым, А. Ф. Якушевой и др. (Московский университет); Г. И. Поповым и Г. Н. Родзянко (Азовско-Черноморское геологическое управление). Были осмотрены хорошие обнажения «хапровских песков» у г. Ростова-на-Дону и ергенинской толщи в низовьях р. Сал. Обнажения лежат невысоко над уровнем моря и притом в достаточно низкой широте, так что следы мерзлоты в них можно рассматривать как доказательства одновременного развития обширного оледенения на Русской платформе и в горах Кавказа.



Рис. 1. Левенцовский карьер, первый пункт мягких песков. На рукоятке молотка — подошва средней пачки песков

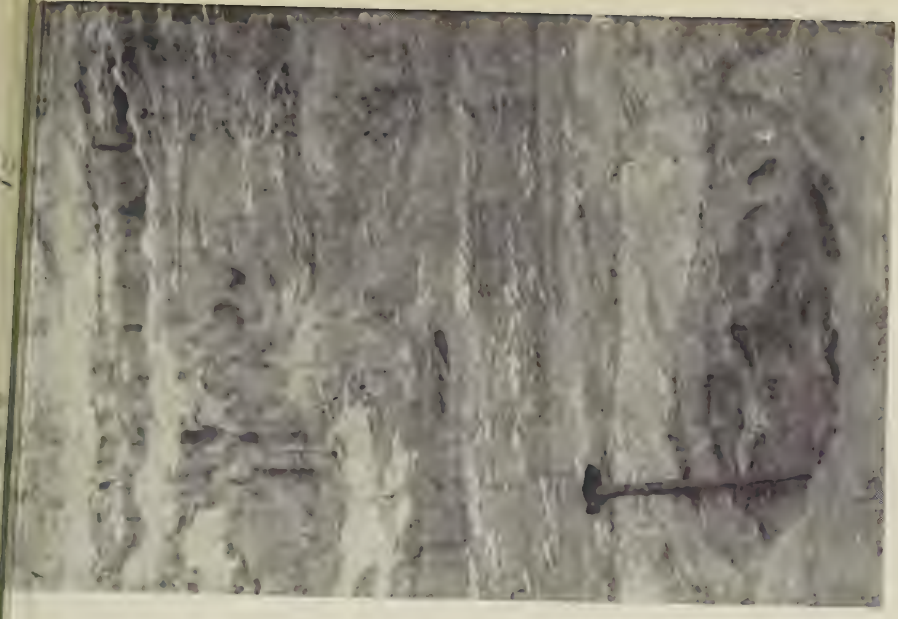


Рис. 2. Левенцовский карьер. Второй пункт мягких песков. 1 — несмытые пески нижней пачки, 2 — перемятые пески — верхний горизонт, 3 — карбонатно-залежистый эвапоритовый песок, 4 — нижний горизонт мягких песков

Обнажение — обширный песчаный карьер у г. Ростова-на-Дону — находится всего в 7 км западнее окраины города, в несколько сниженной (главным образом, размывом) области плато, близ пос. Левенцовка. В карьере вскрыт аллювий акчагыльского возраста с нормальным строением, пойменной и русловой фациями. Под маломощными делювиальными суглинками с псевдоморфозами незначительных по размерам ледяных клиньев и остатками сильно размывших красно-бурых скифских глин пойменной фации аллювия (всего около 2 м), переходящих вниз в серые (1 м), залегает тесно связанная с глинами постепенным переходом толща светлоокрашенных песков, распадающаяся на три горизонта. Пески верхней пачки, или горизонта, сверху мелко- и тонкозернистые, с неправильно горизонтальной и плоччатой слоистостью (береговые фации аллювия), ниже (в русловой фации) — диагонально-слоистые, более крупные, в нижней части с гравийными зернами и в подошве со слоем «базального» крупного песка с мелкой галькой кремня и глины. Мощность горизонта 5,25 м. Средняя пачка песков подобна верхней, но состоит из более крупных песков с двумя прослойками или линзами серого ила и с более крупными гальками песчаника и окатышами глины в полуметровом базальном горизонте. Общая мощность пачки около 8,5 м. В базальном ее слое (по преимуществу) рабочие находят массивные кости и челюсти с зубами *Elephas planifrons* Falc., кости *Equus stenonis* Kochi. В. И. Громунову была передана обломанная бедренная кость страуса (*Strutio*), более сильно фоссилизированная, чем кости плосколобного слона. Этот базальный слой с сильным размывом ложится на нижнюю пачку песков, обладающую небольшой мощностью (3—4 м) и хорошо обнаженную только в своей верхней части. Здесь пески средне- и крупнозернистые наслоены пологодиагонально в горизонтально лежащих пачках по 0,2—0,25 м. В нескольких местах верх песков замещается серым илом с грубой ленточной слоистостью. Пески нижней пачки подстилаются плитчатым известняком мзотиса 1,5—2 м мощностью, под которым залегает толща серых сарматских глин.

В трех пунктах, отстоящих друг от друга на 75—100 м, в хорошо обнаженной верхней части нижней пачки песков наблюдалось сложное внутрислойное смятие в двух горизонтах — по 1—1,2 м мощностью, разделенных один от другого 0,5—0,7 м песков, диагонально слоистых, не затронутых никаким смятием. Впрочем, нижний перемятый слой был вскрыт только в среднем из трех пунктов. Сложно испетлеванная складчатость смятых песков в стороны совершенно постепенно выправляется и переходит в нормальную, причем можно проследить (см. рис. 1 и 2), как перемятые пески внедряются между нормально залегающими и как каждый из перемятых прослоек переходит в ненарушенный, что полностью исключает версию о «прорыве пльвунов».

Смятие отдельных участков слоистых песчаных отложений можно объяснить только мерзлотными явлениями, когда при осенне-зимнем замерзании оттаивающих летом водонасыщенных песков, между нарастающей с поверхности и постоянной мерзлотой внизу, возникают напряжения, разрешающиеся (может быть, очень незначительными) подвижками, направленными всякий раз в одну и ту же сторону — от быстрее промерзающих участков.

Намыв новых слоев поверх перетерпевших смятие, при сохранности постоянной мерзлоты и глубины ее летнего протаивания, очевидно, может вызвать образование новых смятых горизонтов, как в среднем из наблюдавшихся пунктов.

Очевидно, что по мощности смятого горизонта можно судить о мощности деятельного слоя, особенно в случаях ярусного смятия, как в среднем из зарегистрированных пунктов (рис. 2). Глубина протаивания в данном случае, очевидно, не превышала 2 м*, что, принимая во внимание южное положение разреза и речное происхождение песков (с течениями к югу и западу, судя

* Они слагаются из 0,7 м диагонально-слоистых песков кровли нижнего смятого слоя, успевавших промерзнуть с поверхности, почему и сохранивших аллювиальную слоистость, и 1 м перемятых песков, не успевавших еще промерзнуть до появления компрессии.

по падению диагональной слоистости), обычно мало промерзающих даже в современном климате севера Сибири, может соответствовать только климату крупного материкового оледенения («окского» в наших схемах). К сожжению, ни в одном из отобранных из обнажения образцов ила и глин (низа скифских) пыльца не была обнаружена. Кости животных, собранных в базальном горизонте над смятыми мерзлотой песками, также, очевидно, не могут свидетельствовать ни за, ни против предположений о климате времени отложения нижележащей свиты, так как, во-первых, пачки разделены размывом, во-вторых — животные в это время не жили, а в осадок попадали только их кости, которые могли вымываться и из более древних свит.

Второе обнажение со смятыми песками отстоит от описанного выше на 310 км к востоку, находится на правом берегу р. Сал, в песчаном карьере,

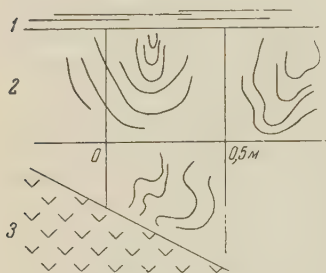


Рис. 3. Ергенинская толща. Масштабная схематическая зарисовка скрученных песков в карьере Гром-горы, близ хут. Несмиянова. 1 — ожезненный крупный песок подошвы средней пачки, 2 — скрученные мерзлотой пески, 3 — осыпи

менее обширном, но таком же глубоком и свежем, врезанном в мыс между устьями балок. Это так называемая Гром-гора, в 7 км восточнее известного в геологической литературе хут. Несмиянова.

Здесь красно- и желто-бурые, внизу также серые, «скифские», глины верхней части разреза сохранились в значительно большей мощности — до 9—10 м. Внизу они связаны постепенным переходом с песками ергенинской толщи, обнаженными до уреза реки на 12—14 м. Пески здесь более мелкие, в верхних 5 м наслоены крупно, диагонально, с крутым наклоном слоистости преимущественно к востоку, реже к юго-востоку и югу. Мощность диагонально наслоенных пачек или слоев здесь значительно больше, чем под Ростовом, у некоторых достигает 2 м, причем диагональная слоистость их удивляет своей прямолинейно-

стью, падая к юго-востоку под углом в 28° на всем видимом протяжении слоя. Образована такая слоистость скорее морскими, чем речными течениями.

Средняя часть толщи, 6 м мощностью, имеет почти горизонтальную озерную или морскую слоистость. В подошве ее наблюдается слабо выраженный базальный горизонт 10—20 см мощностью, окрашенный в бурый цвет и состоящий из крупного песка с гравием кварца и кремня.

Нижняя серия песков — чистых, почти белого цвета — была обнажена из-под осыпей только в одном месте, где пески сказались сильно скрученными (рис. 3).

В 5 км восточнее, у хут. Рубашкино, те же перемятые пески наблюдались и фотографировались Ю. М. Васильевым в 1957 г. В акчагыле промерзали береговые и пляжевые фации аллювия и морских прибрежных осадков. Как упоминалось, воздействия мерзлоты обнаружены (^{3,6}) в пляжевых песках акчагыла близ устья р. Белой (в 1300 км к северо-востоку от г. Ростова), где мерзлотные смятия имеют вид мелких широких котлов — следов тундровых пятен. Мерзлотные котлы образуются при возникновении так называемых структурных почв. Тундровые пятна — одна из разновидностей таких почв, отличающаяся разобренным залеганием участков «кипения». Так как они возникают с поверхности, то, очевидно, глубиной котлов можно пользоваться для определения мощности деятельного слоя того времени или глубины летнего протаивания. Так как глубина котлов всего 0,75 м, то можно думать, что летом эти открытые пляжевые пески прогревались и оттаивали всего на глубину < 1 м.

Если претегеленские валунные пески прирейнской части Германии и Голландии, действительно соответствуют по возрасту акчагыльским, то в то же акчагыльское время в низовьях р. Рейна также имела мерзлота, в короткий промежуток времени почти не оттаивавшая

поверхности. В местах, где на поверхности выступали рёверские плиоценовые глины, в морозобойных трещинах возникал жильный почвенный лёс, заместившийся позже флювиогляциального облика претегеленскими суглинками. При некотором смягчении климата псевдоморфозы ледяных клиньев зарисованные Вольтерсом ⁽⁹⁾, были оплавлены и скручены движениями ледяного слоя. Пыльцевые исследования Загвийна и др. ^(10, 11) показывают для этого времени длительное существование «субарктического параличического ландшафта», в котором на дне водоема успела накопиться толща песчаных и глинистых бурых углей более 2 м современной их мощности (на глубине 54—56 м от поверхности).

В то же время (средняя фаза дунайского оледенения) в южных предгорьях Альп зоны лесной растительности (а, следовательно, соответственно и граница снегов) спускались на 800—1200 м против их современного положения ^(7, 8). Вершины гор лежали под фирновыми снегами, а в долинах двигались ледники. Такие отдаленные сопоставления в настоящее время могут еще показаться слишком смелыми и произвольными, однако появление новых и новых доказательств наличия ледникового климата в отложениях, принесшихся ранее к плиоцену, позволяет повторно приходить к одним и тем же выводам о соответствии описанных явлений первому оледенению Дунайской равнины.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
24 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Востряков, А. В. Мизинов и др., ДАН, **105**, № 1 (1955). ² Г. И. Горюнов, Бюлл. МОИП, отд. геол., **31** (4) (1956). ³ А. И. Москвитин, там же, (2) (1957). ⁴ Тр. Геол. инст. АН СССР, № 12 (1958). ⁵ Бюлл. МОИП, **43** (6) (1958). ⁶ А. И. Прякин, Научн. докл. Высш. шк. геол.-геогр. науки, № 2 (1958). ⁷ F. L o n a, Atti Soc. Ital. Sci. Nat., **89**, 123 (1950). ⁸ S. V e n z o, **89**, 43 (1950). ⁹ R. W o l t e r s, Geol. Jahrb., 1949, B. 65, 769 (1951). ¹⁰ W. H. Z a g v i j n, J. M. V l e r k, Geol. en mijnbouw, **19**, № 17 (1957).

Е. И. СЕЛИВАНОВ

К ПАЛЕОГЕОГРАФИИ ТАРИМСКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлено академиком И. П. Герасимовым 26 III 1959)

Таримская впадина, одна из наиболее внутренних областей Азии, таит в себе много палеогеографических загадок. Среди них особый интерес представляют вопросы палеогеографии последнего отрезка ее геологической истории — плиоцен-четвертичного времени, в течение которого в Центральной Азии наблюдались влажные эпохи с неоднократным оледенением в горах и значительным развитием древних озер в предгорьях и на равнинах, а затем резкие изменения климата в сторону увеличения засушливости, сокращение площади озер и образование огромных песчаных пустынь, существующих в настоящее время.

Как показывают географические и геологические исследования, проведенные в последние годы советско-китайскими экспедициями, в верхнеплиоценовое, а также в нижне- и среднечетвертичное время климат Таримской впадины был более влажный, чем в последующее время. На обширных равнинах Таримской впадины располагался ряд крупных озер, о чем свидетельствуют древние озерные отложения, встречаемые на разных уровнях.

Сам по себе факт нахождения озерных отложений в Таримской впадине не нов. Так, еще в конце прошлого века можно найти упоминания о существовании древних озер в Кашгарии у Н. М. Пржевальского (1883 г. — Лобнор Сары-Камыш), М. В. Певцова (1899 г. — Кумышская впадина), Свен-Гедина (1902 г. — Лобнор) и др.; этот факт отмечают и современные исследователи — Н. Гёрнер ⁽⁸⁾ и П. Чен ⁽⁹⁾ — участники шведско-китайской экспедиции (Лобнор), Н. А. Белявский ⁽¹⁾ и В. М. Синицын ⁽⁶⁾ — Зап. Кашгария и Лобнор, В. В. Шумов и Юй Чжун-чи ⁽⁷⁾.

В результате полевых наблюдений, проведенных с 1953 по 1957 гг. автором настоящего сообщения, было установлено, что древние озерные отложения широко встречаются в различных частях Южного Синьцзяна. Кроме Таримской впадины, они имеются в Турфанской, Кумышской, Пчан-Караждальской впадинах. По времени распространения они относятся к двум основным эпохам: 1) от верхнего плиоцена и до низов нижнего плейстоцена включительно и 2) от верхов нижнего плейстоцена до среднечетвертичной эпохи (в связи с отсутствием в ряде мест фаунистических находок возраст отложений дается главным образом на основе их стратиграфических соотношений).

На существование озерных бассейнов в первую эпоху указывает наличие в нижних слоях конгломератовой толщи Q_1 Южного Тянь-Шаня и Кунь-Луня отложений озер в виде мергелисто-суглинистой фации. Мергели, глины и суглинки содержат отпечатки растительности и фауну пресноводных брюхоногих моллюсков, указывающую возраст от N_2^2 до Q_1 . По данным ряда исследователей ⁽⁶⁾, эта фация широко развита также в Лобнорской низменности. Аналогичные отложения наблюдаются и в Средней Азии.

В Таримской впадине в эту эпоху существовал ряд озер: Кашгарское, Кумышское, Лобнорское (приводятся условные названия) и, возможно,

д более мелких. Из них наиболее обширным было Кашгарское озеро, которое занимало всю Яркендскую депрессию.

Распространенные в районе г. Аксу песчано-суглинистые («лессовые») отложения, слагающие обрывы на восточной окраине названного города, восточный склонен рассматривать как озерные. Здесь древнее озеро занимало, по-видимому, пониженные участки среднего течения Тарима.

Лобнорское озеро по площади примерно равнялось Кашгарскому. Оно занимало значительную часть Лобнорской низменности.



Рис. 1. Схематическая карта распространения древних озер в Таримской, Турфанской, Кумышской и Пчан-Караджальской впадинах. 1 — береговая линия озерных бассейнов эпохи между N_2^2 и Q_1 : а — установленная, б — предполагаемая; 2 — береговая линия озерных бассейнов эпохи Q_{1-2} : а — установленная, б — предполагаемая, в — участки древних заливов (отложения их приподняты новейшими тектоническими движениями на различную абсолютную высоту, указаны отметки наибольшего поднятия); 3 — залегание озерных отложений: а — наклонное, б — горизонтальное; 4 — точка наблюдений; 5 — место нахождения фауны; 6 — место нахождения флоры; 7 — пески эоловые современные; 8 — солончак; 9 — отметки высот

Кумышское озеро располагалось в замкнутой Кумышской впадине, ограниченной с севера горами Агыр, а с юга — хр. Кызыл-Таг. Этот бассейн наполнялся водами, стекавшими с Тянь-Шаня.

Озерные отложения первой эпохи впоследствии были, как правило, слабо или резко дислоцированы.

В результате нижнечетвертичных тектонических движений западная часть Таримской впадины была приподнята ⁽⁶⁾, и прежние впадины оказались разобщенными или разомкнутыми, вследствие чего основная масса воды стала концентрироваться в более пониженной восточной части Таримской впадины — в Лобнорской низменности, с образованием в этой части впадины более обширного, чем верхнеплиоценовое, озера (см. рис. 1). Осадки последнего были всюду перекрыты новыми озерными отложениями. Часть озер этой эпохи увеличила свои размеры и сохранилась до среднечетвертичного и нынешнего времени (Лобнор).

Во вторую влажную эпоху, помимо увеличившегося Лобнора, появились Пчан-Караджальское и Турфанское озера, расширилось (по сравнению с прежним) Кумышское озеро, образовавшиеся в древних тектонических впадинах. В частности, Турфанское озеро имело площадь порядка 4000 км².

Есть данные, указывающие на существование в эту эпоху Баграшкульского озера. Древние контуры его в виде уступа, высотой 4—5 м, сложенного параллельнослоистым тонким песком и суглинком с включением галечных обломков и протягивающегося на запад до песков Ак-Бель-Кум, прослеживаются в южной части современного Баграш-Куля, в 7—8 км к югу от берега, на абсолютной высоте около 1100 м. Этот уступ и следующая за ним ровная поверхность, вероятно, представляют собой вторую озерную террасу Баграш-Куля.

Кумышское озеро было несколько больше верхнеплиоценового и занимало около 2,5 тыс. км².

Озерные отложения второй эпохи представлены недислоцированными тонко- и разнозернистыми песками, суглинками, глинами; отложения этирыхлые, пористые, без фауны, но с фоссилизированными остатками растений; цвет отложений палево-серый. В краевых частях впадин наблюдается резкий переход от грубых осадков к более тонким.

Отложения ныне встречаются в виде озерных террас и останцев. Уступы озерных террас имеют форму пологих, длиной 15—30 м, мысов с отдельными отчленившимися от них останцами высотой 3—5 м.

Древние озера второй эпохи были мелководны. На относительную мелководность бассейнов указывают небольшая мощность их отложений (20—30 м) и характер встречающихся в них растительных осадков (даже в центральных частях впадин встречаются ископаемые, нефоссилизированные отпечатки камыша, тамариска и др.).

Береговые линии озер со времени своего образования не оставались неизменными — они чутко реагировали на все тектонические движения впадин. Об относительно нулевом положении озерных отложений можно судить по тем участкам впадин, где эти отложения залегают горизонтально. Обычно такие участки находятся в центральных частях впадин. В краевых частях они бывают приподняты на ту или иную высоту. По Э. М. Мурзаеву⁽³⁾, нахождение древних озерных отложений на большом расстоянии от современной береговой линии определенно говорит о размере древних водоемов, но не служит показателем глубины этих водоемов и абсолютной высоты зеркала в них.

Поднятиями охватывается вся площадь развития озерных отложений, но с разной амплитудой, о чем свидетельствует положение одних и тех же озерных отложений на разных уровнях. Дно озер как бы прогибалось, а берега плавно поднимались. Следы стадий отступления озер отсутствуют, поскольку озера были мелкими и быстро пересыхали, не успев зафиксировать своей береговой линией результаты последующих поднятий.

В краевых частях Кумышской и Лобнорской впадин озерные отложения падают под углом 2°, кое-где даже до 5°. Этого наклона достаточно, чтобы озерные отложения при удалении в 20—25 км от срединных частей впадин поднялись на высоту 500—600 м. Подобные факты для смежных территорий (Монголия и др.) были ранее подмечены другими исследователями (И. Е. Турищев, Э. М. Мурзаев и др.). В настоящее время наблюдается опускание восточной части Иссык-Куля. Вода проникает по долинам на 10—20 км, образуя узкие заливы, т. е. подобно тому, как было некогда в Кумышской и других впадинах.

В Турфанской впадине озерные отложения встречаются на абсолютной высоте от 0—200 м (береговая линия собственно озер) до 600—700 м (по древним заливам), в Пчан-Караджальской впадине от 1550 до 1600 м, в Лобнорской низменности от 800 до 950—1050 м, в Баграшкульской впадине на высоте около 1100 м, в Кумышской впадине от 900 до 1150—1550 м. Таким образом, озерные отложения встречаются на различной высоте в разных впадинах.

Следовательно, единой изогипсы береговой линии древних озерных бассейнов не существовало, и они не соединялись между собой. Поэтому автор не может согласиться с мнением В. В. Шумова и Юй Чжун-чи⁽⁷⁾,

которые проводили береговую линию по изогнине 1250 м и считали, что Таримская впадина в плейстоцене представляла собой озеро-море больше впадения.

О том, что все названные древние бассейны были изолированы друг от друга, свидетельствует также отсутствие каких-либо следов этих бассейнов (в виде отложений или абразионной деятельности) на водоразделах, где ледники обычно лучше предохранены от размыва, чем на склонах.

Таким образом, в Таримской, Турфанской, Кумышской и других впадинах на границе третичного и четвертичного периодов, а также в нижне- и среднечетвертичное время существовали замкнутые, не связанные между собой водные бассейны, образование которых связывается с ростом и таянием ледников в горах. В последующие этапы вследствие нового наступления ледников период значительного увлажнения повторялся в указанных районах неоднократно, но в меньших размерах.

В настоящее время на степень увлажнения Таримской впадины и прилегающих к ней областей еще оказывает влияние последняя предсовременная ледниковая эпоха.

Изучение этих вопросов четвертичной палеогеографии Таримской впадины позволяет по-новому подойти к решению проблемы ее усыхания.

Поступило
21 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Беляевский, ДАН, 61, № 1—2 (1948). ² С. Гедин, Путешествие в Центральную Азию 1899—1902 гг., СПб., 1907. ³ Э. М. Мурзаев, Монгольская Народная Республика, М., 1952. ⁴ М. В. Певцов, Путешествие в Кашгарию и Кунь-Лунь, М., 1951. ⁵ Н. М. Пржевальский, От Кульджи за Тянь-Шань и на Лоб-нор, М., 1947. ⁶ В. М. Синицын, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1954). ⁷ В. В. Шу-мов, Юй Чжун-чи, Сборн. докл. 1-й геол. конф. в Пекине 1957 (на китайском яз.).
N. Högberg, Lop-nor, Stockholm, 1932. ⁹ P. C. Chen, Lop-nor, Nanking, 1936.

Л. Ф. СИДОРОВ

К ВОПРОСУ О ДРЕВНЕМ ОЛЕДЕНЕНИИ ПАМИРА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 16 III 1959)

О древнем оледенении Памира до сих пор нельзя судить достаточно определенно. Д. В. Наливкин⁽⁹⁻¹¹⁾, Н. Л. Корженевский^(4,5), С. И. Клуниников^(2,4), В. И. Попов⁽¹²⁾ и ряд исследователей, занимавшихся этим вопросом, отмечали наличие следов по крайней мере двух эпох оледенения, считая при этом предыдущую более мощной. В монографической работе Р. Д. Забирова⁽¹⁾ лишь упоминается о признаках «более древней (максимальной) эпохи оледенения». Этот автор утверждает, что хорошо сохранились следы лишь одного, последнего, оледенения, и только о нем можно говорить с уверенностью. Подобную точку зрения высказывал Д. И. Мушкетер⁽⁸⁾, затем К. К. Марков^(6,7) и некоторые другие авторы.

Отсутствие единства мнений относительно количества и размеров оледенений Памира, естественно, затрудняет решение многих проблем, а иногда приводит и к неверным палеогеографическим построениям.

Многолетние полевые наблюдения заставили нас неоднократно сталкиваться с признаками двух эпох оледенения Памира*.

Хорошо сохранились свидетельства более древнего оледенения в бассейне р. Аксу. По обоим ее берегам, от урочища Каракия до Тохтамыша, на протяжении около 20 км, раскинулось моренное поле. Р. Д. Забиров⁽¹⁾ связывает его происхождение с деятельностью ледников последнего оледенения, сползавших в основную долину по правым притокам Балгын и Дункельдык и, якобы, перегораживавших ее. Однако эти ледники оставили конечные морены у низовий своих долин, аналогично всем ледникам той эпохи в данном районе. А по бортам основной долины выше обширной моренной поверхности и ниже морен последнего оледенения, приуроченных к устьевым частям долин второго порядка Тегерменсу, Беик и Ханюлы, сохранилось много следов экзарационной деятельности более древнего глетчера, заполнявшего все верховья Аксу.

Обратясь к современным природным условиям, увидим, что в истоках рр. Балгын и Дункельдык ледников нет, тогда как в бассейне Бейка имеются небольшие фирновые ледники. Соответственно и высота снеговой линии в верховьях Аксу примерно на 100 м ниже. При этом проникновение сюда воздушных масс с юга, из-за Гиндукуша⁽¹⁾, — не единственная причина понижения снеговой линии. То, что долина Памира отличается от долины Пянджа большей ксерофилизированностью растительности, а высота снеговой линии на южных склонах Южно-Аличурского хребта близка к наибольшим ее значениям и нередко поднимается до 5200—5300 м, свидетельствует об уменьшении атмосферного увлажнения в долине р. Памира, находящейся, вероятно, в «дождевой тени»**. Основная часть осадков, приносимых по долине Пянджа с запада, попадает в Вахандарью, а район истоков Аксу и ее верхних правых притоков является «ловушкой» для воздушных масс, несущих эти осадки. Этим в значительной степени объясняется понижение здесь снеговой линии и почти одинаковая ее высота на склонах северной и южной экспозиции на хребтах Юго-Восточного Памира и Гиндукуша. От

* Геоморфологические материалы получены при выполнении картирования участков пойм и озерных котловин в масштабе 1 : 10 000—1 : 25 000, предпринятого Памирской биологической станцией Института ботаники АН ТаджССР в 1952—1955 гг.

** Установлено сотрудниками Памирской биологической станции летом 1956 г. при выполнении крупномасштабной геоботанической картировки.

части поэтому ледники последнего оледенения Тегерменсу, Беика и Хасюлы были несколько мощнее ледников Дункельдыка и Балгына, о чем можно судить по положению и величине их конечных морен. Тут известную роль сыграли и муссонные воздушные массы, до сих пор проникающие с юга. Однако они также попадают и, вероятно, попадали в «ловушку», оставляя большее количество осадков в первых трех долинах.

Следы более древнего оледенения сохранились в долине р. Истык, правого притока Аксу, о чем вслед за другими исследователями ⁽³⁾ писал Р. Д. Забиров ⁽¹⁾, но не сделал из этого должных выводов. Кроме того, вряд ли основательно сомнение ⁽¹⁾ в справедливости указаний о том, что у кишлака Мульводж в долине Пянджа расположена конечная морена глетчера, спускавшегося с верховьев Вахандаря и Памира ⁽¹⁰⁾.

В согласии с изложенным выше, соответствующую более древней эпохе оледенения конечную морену в долине р. Акбайтал нужно искать в нижней ее части. Действительно, у слияния с Аксу, на правом берегу Акбайтала, находится не привлекавшая еще внимания исследователей плавно волнистая с беспорядочно разбросанными пологими холмами и западинами поверхность. Она скорее напоминает сглаженный чукур (так памирские киргизы называют морены), чем соседние ровные речные террасы, местами расчлененные линейной водной эрозией. Кое-где на склонах холмов тут можно видеть довольно крупные сравнительно слабо окатанные глыбы серого гранита. Встречаются валуны более 1,5 м в поперечнике. Принесены они сюда, по-видимому, ледником с Музкольского хребта. Транспортировка таких валунов рекой из верховья Аксу маловероятна. Следовательно, допустимо считать обширную чукуровидную поверхность у устья Акбайтала конечной мореной глетчера, стекавшего по этой долине и, возможно, принимавшего крупный приток из Восточного Пшарта. Тогда придется присоединиться к мнению В. И. Попова ⁽¹²⁾, считавшего эту долину троговой как выше морен последнего оледенения, так и ниже их, и оценить по достоинству значение эрозионной деятельности заполнявшего ее в свое время ледника, чего не склонны признавать некоторые авторы ⁽¹⁾.

В бассейне Аличура в устьевой части долины Башгумбаз на левом склоне над мореной последнего оледенения и впереди нее лежит огромный (выше человеческого роста над поверхностью) эратический валун (серый гранит). Это вызывает сомнение в правильности датировки морен в низовьях р. Аличура ⁽¹⁾. По нашим представлениям, котловина оз. Булун-куль в период последнего оледенения целиком льдом не заполнялась. Морена, соответствующая, по-видимому, последнему оледенению, находится в долине Тагар-какты при выходе ее в озерную котловину. Сама же котловина и берега озера изобилуют валунами, попавшими сюда, вероятно, в эпоху предыдущего оледенения.

В заключение заметим, что игнорирование значения более древних оледенений и переоценка деятельности ледников последней эпохи может привести к неверному пониманию роли древних оледенений в формировании рельефа основных памирских долин ⁽¹⁾, а также вносит путаницу и затрудняет дело выяснения истории развития всего природного комплекса Памира.

Ботанический институт
Академии наук ТаджССР

Поступило
12 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Д. Забиров, Оледенение Памира, М., 1955. ² С. И. Клуников, Тр. Тадж.-Пам. эксп. 1932 г., в. 3, Л., 1934. ³ С. И. Клуников, А. П. Надзвездский, П. Д. Виноградов, Тр. Тадж.-Пам. эксп. 1934 г., в. 14, Л., 1936. ⁴ Н. Л. Корженевский, Тр. Памирской эксп. 1928 г., в. 3, Л., 1930. ⁵ Н. Л. Корженевский, Тр. Тадж.-Пам. эксп. 1934, в. 12, Л., 1936. ⁶ К. К. Марков, Тр. Инст. физ. геогр., в. 17, 1935. ⁷ К. К. Марков, Тр. II Междунар. полярн. года. Памир, 1, 1936. ⁸ Д. И. Мушкетов, Изв. ВГО, 52, в. 3, 1916. ⁹ Д. В. Наливкин, там же. ¹⁰ Д. В. Наливкин, Тр. ВГО, 2, в. 182, 1932. ¹¹ Д. В. Наливкин, Палеогеография Ср. Азии, Научн. просп. работ Тадж.-Пам. эксп., 1936. ¹² В. И. Попов, Тр. ВГО, в. 242, 1932.

П. В. ФЕДОРОВ

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ УЗУНЛАРСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ КАВКАЗСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 23 III 1959)

Узунларские отложения, выделенные впервые на Керченском полуострове А. Д. Архангельским и И. М. Страховым ⁽¹⁾, известны и на Кавказском побережье Черного моря.

Первые сведения о наличии этих отложений на Кавказе мы находим в ука-зании Н. А. Григоровича-Березовского ⁽²⁾, отметившего присутствие Balanus вместе с каспийскими Didacna в древнеэвксинской террасе у Бетты.

Работами Л. Ш. Даваташвили ⁽¹⁾ узунларские отложения были установ-лены к юго-востоку от Джубги (у Тенгинки), где они связаны с древнеэвксинской террасой.

Не останавливаясь на находках узунларских отложений на Кавказском побережье и в Гурии, приведем некоторые данные, полученные нами со-вместно с А. Р. Гептнером в период полевых работ 1958 г.

Морские террасы, в том числе и узунларская, были прослежены нами от района устья р. Пшады вдоль всего Кавказского побережья. Наиболее интересными участками являются берег между мысом Идукопас, где удалось обнаружить в 1958 г. чаудинские отложения, и устьем р. Пшады, а также побережье юго-восточнее Туапсе.

Западнее устья р. Пшады в крутом береговом обрыве можно наблюдать, как на абрадированной поверхности крутоставленных пластов песчаников и мергелей флиша залегает конгломерат из грубых галечников и окатанных глыб, переходящий вверх в косое и горизонтальное переслаивание галеч-никового конгломерата с прослоями и линзами известковистого песчаника. Общая мощность их 2—2,5 м.

Выше залегают слоистые желтоватые детритусовые уплотненные глини-стые пески и суглинки с галькой и щебнем, мощностью до 3 м.

В известковистых песчаниках и конгломератах встречаются в изобилии отчетливые отпечатки и обломки Cardium edule L., а также редкие окатанные обломки Didacna и Dreissena, что определенно указывает на узунларский возраст описанных отложений. Подошва их располагается на абсолютной высоте 25—26 м, кровля конгломератов и песчаников на 28 м, а кровля уплотненных глинистых песков на высоте около 30—31 м. Выше развита мощная, до 2—3 десятков метров, толща суглинков и супесей со щебнем, представляющая собой пролювиально-делювиальный шлейф.

По своему внешнему виду и мощности эти отложения напоминают пролювиально-делювиальный покров, лежащий в 10 км западнее на чаудин-ских отложениях мыса Идукопас, что дает некоторые основания говорить об их одновозрастности.

Узунларские отложения образуют отчетливо выраженную в рельефе абра-зионную террасу, древняя волноприбойная линия которой, если судить по высоте бровки и ширине террасы около 200—300 м, располагается на от-метках порядка 35—37 м.

На близком уровне наблюдаются узунларские отложения и восточнее устья р. Пшады. Здесь развита широкая, до нескольких сотен метров,

абразионная древнеэвксинская терраса, сложенная конгломератами и детритусовыми известняками с типичной фауной *Didacna palivkini* Wass., *D. cf. pseudocrassa* Pavl., *Dreissena* и др. Высота древней береговой линии здесь около 41—43 м, а бровка снижена до 38 м.

Восточнее сел. Криница можно наблюдать, как на косослоистые детритусовые древнеэвксинские известняки этой террасы налегают на высоте 36—38 м галечниковые конгломераты, содержащие *Cardium edule* G. и окатанные обломки *Didacna*.

Таким образом, здесь, как и у Тенгинки ⁽¹⁾, наблюдается налегание узунларских отложений на древнеэвксинские, при этом первые тесно связаны со вторыми и приурочены к одной террасе.

Узунларские прибрежные отложения приурочены только к морской части древнеэвксинской террасы и в сторону ее древней береговой линии не прослеживаются, что отражает регрессивный характер их залегания по отношению к древнеэвксинским отложениям.

На участке берега западнее устья р. Пшады, рассмотренном выше, древнеэвксинские отложения полностью уничтожены морской абразией узунларского времени.

К юго-востоку от Туансе благодаря земляным работам по реконструкции шоссе удалось осмотреть неизвестные ранее обнажения узунларских отложений. Так, на участке берега между устьями рр. Макопсе и Аше развита абразионная терраса, отчетливо выраженная в рельефе. Она перекрыта пролювиально-делювиальным плащом, из-под которого в выемках новой трассы шоссе можно наблюдать морские осадки. Это слоистые галечниковые конгломераты, залегающие на срезанных головах пластов флиша; вверх они постепенно сменяются детритусовыми уплотненными песками охристо-бурого цвета с фауной *Cardium edule* L., *Venus gallina* L., *Tapes* sp. (возможно, *T. rugatus* B. D. D.) и обломками *Didacna*. Общая мощность морских отложений ~2 м. Их подошва располагается здесь на высоте 40—43 м, а кровля ~43—45 м, т. е. на 7—10 м выше, чем в районе устья р. Пшады. Судить о положении древней береговой линии террасы можно только косвенно. Вполне вероятно, что ее отметка здесь близка к 50 м.

Судя по находкам обломков *Didacna* вместе с *C. edule* L. и др., здесь наблюдается также некоторое перекрытие древнеэвксинской террасы узунларскими осадками.

Надо отметить, что древнеэвксинско-узунларская терраса, достигающая значительной ширины, наиболее отчетливо выражена в рельефе всего Кавказского побережья Черного моря. Прослеживаясь почти на всем ее протяжении, она образует современные черты поперечного профиля побережья. Все это дает основание предполагать, что древнеэвксинско-узунларская фаза развития Черного моря охватывает значительный период времени.

Повсеместно эта терраса отделена от высокой карангатской террасы (высотой 25 м) и от более низкой карангатской террасы (12 м) резким абразионным уступом.

В Абхазии узунларская терраса, по нашим наблюдениям, сопоставляется с IV речной террасой р. Кодар, являющейся несколько более древней, чем конечная морена в долине р. Алтхел (правого притока р. Кодар), относимая к максимальному оледенению Кавказа. Высокая и низкая карангатские террасы соответственно отвечают III и II террасам р. Кодара и являются более молодыми, чем упомянутая морена. Таковы вкратце те сведения, которые можно сообщить на основании имеющегося материала.

Стратиграфическое положение узунлара и его соотношение с карангатскими отложениями еще не вполне выяснены. Выделяя узунларские отложения, А. Д. Архангельский и Н. М. Страхов ⁽¹⁾ рассматривали их как осадки, отражающие начальную фазу осолонения древнеэвксинского бассейна за счет поступления средиземноморских вод во впадину Черного моря. Дальнейшее осолонение привело к заселению моря богатой карангатской фауной.

Между узунларским и карангатским этапами развития Черного моря названные авторы предполагали обширные поднятия прибрежной полосы благодаря которым узунларские слои на Кавказе тесно связаны с древнеэвксинской террасой, а не с карангатской, отделяясь от нее уступом.

Однако о соотношениях узунларских и карангатских слоев высказывались в последнее время различные мнения. Г. И. Горецкий в работе, опубликованной в 1953 г. ⁽³⁾, разделял их значительным перерывом. В 1955 г. ⁽⁴⁾ он уже рассматривает узунлар как опресненную (лиманную) фацию карангата.

Приведенные выше данные по Кавказскому побережью достаточно убедительно подтверждают взгляды А. Д. Архангельского и Н. М. Страхова ⁽¹⁾, Г. И. Попова ⁽⁵⁾ и др. о том, что узунларские отложения тесно связаны с древнеэвксинской террасой и, напротив, отделены значительным перерывом, в виде абразионного уступа высотой до 15 м, от карангатской террасы. Узунларские отложения можно рассматривать как верхи стратиграфически единого древнеэвксинско-узунларского горизонта.

О значении перерыва между узунларом и карангатом пока еще судить трудно, однако нам кажется, что этот перерыв обусловлен не только одними тектоническими причинами, но связан также с определенными изменениями в режиме самого моря.

Наличие таких форм, как *Venus gallina* и *Tapes rugatus*, помимо *Cardium edule*, в узунларских отложениях юго-восточнее Туапсе дает возможность судить о его солёности вне зоны опреснения, которая была, по-видимому, ниже современной солёности Черного моря. Что же касается древнеэвксинских *Didacna* и *Dreissena* в узунларских отложениях, то, судя по степени их сохранности, они находятся здесь в переотложенном залегании.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
10 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Д. Архангельский, Н. М. Страхов, Геологическое строение и история развития Черного моря, Изд. АН СССР, 1938. ² Н. А. Григорович-Березовский, Зап. Новорос. общ. естествоиспытателей, 25, 1, Одесса, 1903. ³ Г. И. Горецкий, Вопр. геогр., № 33 (1953). ⁴ Г. И. Горецкий, Бюлл. МОИП, отд. геол., 30 (2) (1955). ⁵ Г. И. Попов, там же.

Д. А. МИНЕЕВ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ЭПИДОТ ИЗ ПЕГМАТИТОВ СРЕДНЕГО УРАЛА

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 30 III 1959)

Редкоземельный иттрийсодержащий эпидот обнаружен в гранитных пегматитах горы Слюдяной на Среднем Урале. Первоначально минерал принимался исследователями за ортит. В 1955 г. Е. И. Нефедовым он определен как эпидот-ортит.

Пегматитовая жила № 4, одна из самых крупных жил данного района, наиболее богата акцессорными минералами редких элементов (фергусонит,

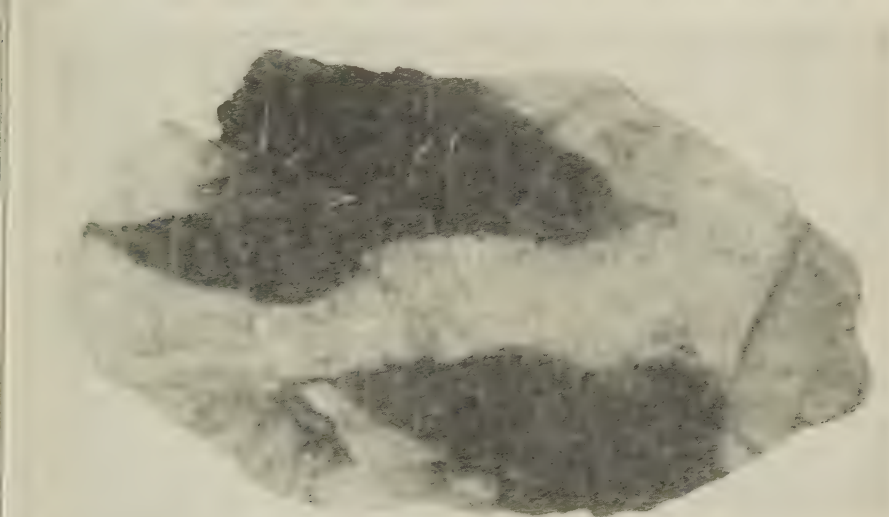


Рис. 1. Уральский иттрийсодержащий эпидот в штуфе из пегматита. $\times 3$, нат. вел.

олумбит, эвксенит, циркон (¹), редкоземельный эпидот, сфен и др.). Жила продольносекущая, линзовидная, с раздувами и пережимами, залегает среди слюдяно-амфиболовых гнейсов и гранито-гнейсов. Пегматит жилы № 4 характеризуется полосчатой текстурой и развитием структур замещения. Полосы в основном слагаются сахаровидным альбитом, замещающим андезин-олигоклаз и микроклин. Сахаровидный альбит чередуется с зонами и линзами гранулированного кварца, кальцита, мусковита, фисташково-зеленого эпидота, граната и других минералов.

Описываемый минерал наиболее часто встречается в пегматитовой жиле № 4 в виде выделений черного цвета, линзовидного, столбчатого и изометричного облика, размером от нескольких миллиметров до 70 см по наибольшему параметру (рис. 1).

Эпидотовая минерализация связана с определенной системой трещин, она наблюдается и во вмещающих породах. Выделение кристаллов редкоземельного эпидота в виде цепочек, наличие в них реликтов полевых шпатов,

агрегатные и угнетенные формы роста, зональное строение кристаллов и другие данные свидетельствуют о метасоматическом способе образования редкоземельного эпидота.

Неоднократное дробление и изменение отдельных кристаллов минерала, генетическая связь с раздробленными реликтами олигоклаза и микроклина, пересечение кристаллов редкоземельного эпидота другими минералами, цепочками их кристаллов говорят о реликтовом характере редкоземельного

Таблица 1

Химический состав редкоземельного эпидота
Слюдяной горы *

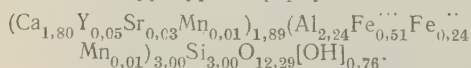
Окисел	Содерж., вес. %	Атомн. колич. катионов	Атомн. колич. анионов
SiO ₂	37,78	630	1260
TiO ₂	0,07	—	—
Al ₂ O ₃	23,98	470	705
Fe ₂ O ₃	8,63	108	162
FeO	3,56	050	050
MnO	0,29	004	004
CaO	21,16	377	377
ΣY ₂ O ₃	1,36	011	016
SrO	0,64	006	006
H ₂ O ⁺	2,86	159	159
H ₂ O ⁻	0,08	—	—
Сумма	100,41	1815	2739
Уд. вес	3,29		

Аналитик Исаева, ВСЕГЕИ.

Гр. А : Si гр. В = 1,89 : 3,00 : 3,00; OH: гр. В = 0,76 : 3,00; O : Si : гр. В = 12,29 : 3,00 : 3,00; O + OH = 13,02.

Фактор пересчета = 630 : 3 = 210.

Структурная формула:



* Анализ любезно предоставлен Е. И. Нефедовым, которому автор выражает свою признательность.

798,5 кГ/мм² для измененных участков, что по шкале Мооса соответствует 6,4 и 6,0. Уд. вес 3,29. Редкоземельный эпидот радиоактивен, не люминесцирует, не обладает электропроводностью и магнитностью. Разлагается при нагревании в разбавленной HCl (1 : 1) с выделением геля кремнезема.

В шлифе цвет минерала желто-зеленый без заметного плеохроизма, рельеф высокий. Редкоземельный эпидот анизотропен, обладает очень низким двупреломлением 0,013, $N_p = 1,708—1,712$; $N_m = 1,714—1,718$; $N_g = 1,718—1,724$; 2V большой, отрицательный; дисперсия сильная $r < v$; N_p : III = 37°. Отражательная способность очень слабая, внутренние рефлексы красно-коричневые и бурые, слабые. Кипящей HCl травится плохо, HF — мгновенно. При этом выделяется трещиноватость и двойниковая структура.

По трещинкам редкоземельный эпидот иногда подвергается гидротермальным изменениям: двупреломление минерала падает еще ниже до серо-синих тонов, минерал становится бесцветным, 2V — положительным. Видимо, здесь происходит вынос Fe, Y и U с превращением редкоземельного эпидота в цоизит. Это заключение подтверждается микроскопическими наблюдениями. В одном из аншлифов вдоль трещинки в кристалле редкоземельного

эпидота и его выделении задолго до альбитизации и образования остальных редких минералов жилы.

Редкоземельный эпидот в петрографии сопровождается ореолами трещиноватости и покраснения (гематитизации); вблизи кристаллов по плоскости спайности в трещинах в полевом шпате (альбите) изредка развиваются дендриты окислов марганца, свидетельствующие о некотором выносе марганца из редкоземельного эпидота в гипергенных условиях.

Все выделения редкоземельного эпидота Слюдяной горы, хотя и имеют кристаллические очертания, но почти не обладают хорошо образованными гранями. Это удлиненные плоскопризматические кристаллы моноклинной сингонии. Кристаллы зональны, блестящие участки чередуются с матовыми, блеск смоляной, реже стеклянный до матового. Минерал хрупкий, в тонких осколках просвечивает, цвет порошка серый. Излом близкий к раковистому, спайность ясная по III пинакоиду. Микротвердость, определенная на ПМТ-3 Н. И. Разенковой в лаборатории минералогических методов, равна 943,8 кГ/мм² для неизмененных и

эпидота наблюдается осветленная полоса шириной до 1 см: эпидот замещается цоизитом с выносом Fe, отлагающегося здесь же в виде очень мелких выделений пирита. В той же жилке цоизита обнаружен кристалл граната — альмандина диаметром в 5 мм с реликтами эпидота внутри. В шлифе видно развитие цепочки мелких гранатов по трещинке в эпидоте, вдоль которой происходит замещение на цоизит. Вынос урана при гидротермальном изменении редкоземельного эпидота по трещинкам подтверждается макрорадиографией.

Метасоматическое замещение редкоземельного эпидота эпидотом, гранатом, цоизитом, слюдой проявлено спорадически. Гораздо более распространено выполнение поздними минералами (альбитом, слюдами, кварцем) трещин в кристаллах редкоземельного эпидота.

Радиохимический анализ показал, что в уральском иттрийсодержащем эпидоте содержится в 23 раза больше урана, чем тория (0,14% U; 0,006% Th). Близость кристаллохимических и геохимических свойств урана и иттрия заставляет предполагать преобладание урана над торием во всех иттриевых комплексных минералах. Это предположение подтвердилось на примере иттриоррита из месторождения «Синяя Пала» (0,37% U; 0,13% Th).

По данным рентгенохимического анализа, выполненного Р. Л. Баринским в рентгено-спектральной лаборатории, редкоземельный эпидот обладает следующим составом редкоземельных элементов (в процентах от ΣTR): La 2,4; Ce 7,8; Pr 1,0; Nd 2,4; Sm 2,0; Eu 1,0; Gd 5,8; Tb 1,0; Dy 13,7; Ho 3,9; Er 30,7; Tm 4,9; Yb 19,5; Lu 3,9. В литературе указывалось на отсутствие редкоземельных минералов с четким максимумом на Er⁽²⁾. Уральский редкоземельный эпидот, таким образом, является первым и пока единственным минералом с отчетливым эрбиевым максимумом (рис. 2).

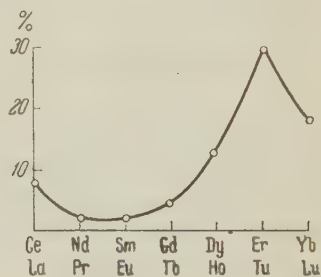


Рис. 2. Состав редких земель в осадке ΣTR_2O_3 из редкоземельного эпидота

Т а б л и ц а 2
Межплоскостные расстояния редкоземельного эпидота

№№ п. п.	Редкоземельный эпидот *				Эпидот (3) (Риксверри, Малверн Хиллс)		№ п. п.	Редкоземельный эпидот *				Эпидот (3) (Риксверри, Малверн Хиллс)	
	непрокален- ный		прокаленный до 750°					непрокален- ный		прокаленный до 750°			
	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$				I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$		
1	—	—	—	—	4	5,0	17	6	1,91	6	1,877	7	1,88
2	—	—	3	4,03	4	3,97	18	—	—	—	—	2	1,70
3	—	—	2,5	3,49	4	3,48	19	3	1,65	8	1,635	8	1,64
4	—	—	—	—	2	3,41	20	—	—	2	1,581	5	1,582
5	—	—	4	3,33	4	3,28	21	—	—	—	—	5	1,538
6	10	2,92	10	2,91	10	2,90	22	—	—	5	1,461	6	1,461
7	—	—	6	2,81	6	2,82	23	—	—	—	—	2	1,437
8	5	2,67	8	2,67	6	2,68	24	8	1,42	5	1,410	6	1,409
9	—	—	5	2,59	6	2,60	25	—	—	4	1,394	6	1,394
10	—	—	3	2,52	4	2,53	26	—	—	—	—	2	1,348
11	3	2,44	6	2,40	8	2,40	27	—	—	1	1,301	2	1,299
12	—	—	3	2,30	4	2,30	28	—	—	2,5	1,267	5	1,267
13	—	—	3	2,16	4	2,16	29	—	—	—	—	2	1,149
14	—	—	4	2,12	6	2,11	30	—	—	—	—	2	1,127
15	—	—	—	—	4	2,07	31	—	—	—	—	4	1,113
16	—	—	—	—	2	2,05	32	—	—	—	—	4	1,104

* Анализы выполнены аналитиком Н. Г. Пиневиц в лаборатории рентгеноструктурного анализа.

Кроме указанных элементов, в редкоземельном эпидоте спектральный анализом обнаружены Mg, Ga, Cu, Na, Ni и следы Sn, Be, Pb, Sc.

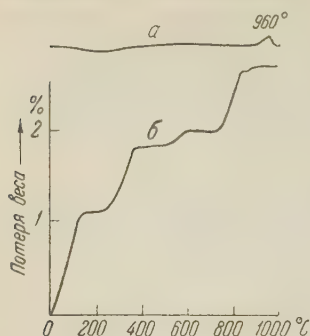


Рис. 3. Дифференциальная кривая нагревания иттриевого эпидота (а) (получена Н. С. Гороховой в термической лаборатории института) и кривая обезвоживания (б)

как наиболее раннем, реликтовом, редком минерале месторождения.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Академии наук СССР

Поступило
30 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. И. Нефедов, Инф. сборн. ВСЕГЕИ, № 3, 82 (1956). ² Е. И. Семенов, Геохимия, № 4, 318 (1958). ³ В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, 1957, стр. 715.

Редкоземельный эпидот дает нечетные рефлексы на дебааграмме. Видимо, он находится на начальной стадии метамиктного распада, что подтверждается пиком экзотермической реакции при температуре 960° на термограмме (рис. 3 а) и тем фактом, что после прокаливания эпидота рентгенограммы его становятся более отчетливыми. Межплоскостные расстояния редкоземельного эпидота идентичны межплоскостным расстояниям эпидота (табл. 2).

Кривая обезвоживания (рис. 3 б) говорит о кристаллизационном характере большей части воды.

Абсолютный возраст минерала, вычисленный по общему свинцу ($2,1 \cdot 10^{-2}\%$), равен $\sim 1,0 \cdot 10^9$ лет, что находится в соответствии с нашими данными о докембрийском возрасте пегматитов горы Слюдяной и об иттрийсодержащем эпидоте

А. С. МАРФУНИН

ОПТИКА СУБМИКРОСКОПИЧЕСКИ СДВОЙНИКОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 3 IV 1959)

Оптические свойства наложенных друг на друга тонких кристаллических пластинок неоднократно рассматривались в кристаллооптических работах второй половины прошлого века (¹, ²), но окончательное решение было дано Э. Малляром (¹) только для частного случая, когда главное сечение индикатрисы перпендикулярно плоскости наложения пластинок одного и того же вещества, что не отвечает общему положению индикатрисы при двойниковании.

Х. Офтедаль, обнаруживший широкое распространение субмикроскопически sdвойникованных псевдомоноклинных плагиоклазов в горных породах района Осло, указывал (³), стр. 340), что «связь между псевдомоноклинными и триклинными разностями может быть определена математически, но это настолько сложная проблема, что еще не найдено ее разрешения».

Общую теорию и способ расчета оптических свойств субмикроскопически sdвойникованных кристаллов можно предложить, приняв два условия: 1) суммарная разность хода меньше длины волны, 2) индивиды двойника присутствуют в равном количестве.

Выполнение первого условия позволяет рассматривать оптику субмикроскопически sdвойникованного блок-кристалла с помощью результирующей оптической индикатрисы. При увеличении разности хода, как это показано (²) для случая двух пластинок кальцита, наложенных в двойниковом положении, наблюдаемые явления значительно усложняются. Второе условие позволяет, используя основной метод кристаллографии — метод симметрии, предложить простой способ расчета размеров и ориентировки результирующей индикатрисы.

А. В. Шубников показал (⁴), что кристаллы распределяются по пяти группам симметрии двупреломления, названным им оптическими группами симметрии: $\bar{2}$ (триклинная сингония), $2 : m$ (моноклинная), $m : 2 : m$ (ромбическая), $m \cdot \infty : m$ (средние сингонии), $\infty / \infty \cdot m$ (кубическая).

При равном количестве правых и левых индивидов двойника двойниковая плоскость представляет собой плоскость симметрии, а двойниковая ось — ось симметрии второго порядка. (Учитывая centrosимметричность (как минимум $\bar{2}$) оптических свойств, получаем в двойниках как по закону грани, так и по закону оси минимальную оптическую симметрию $2 : m(L_2PC)$, отвечающую псевдомоноклинной морфологической симметрии. (При двойниковании триклинных индивидов по закону оси возникающая плоскость оптической симметрии, перпендикулярная двойниковой оси, может не совпадать с плоскостью срастания двойников и располагаться под острым углом к граням, как, например, в периклиновых двойниках плагиоклазов.)

Если какая-либо пара одноименных осей индикатрисы совпадает, но не совмещена с двойниковой осью или с нормалью к двойниковой плоскости, двойник получает оптическую группу симметрии $m : 2 : m(3L_23PC)$. Поворот

трехосного эллипсоида вокруг L_2 или отражение его в плоскости не может дать иной симметрии.

Поворот эллипсоида вращения на 180° вокруг оси вращения или нормали к ней вызывает совмещение его с самим собой; двойники в этом случае оптически не различимы. Как и в случае трехосного эллипсоида, при совпадении пары каких-либо осей (т. е. любых диаметров кругового сечения или осей вращения) эллипсоидов вращения индивидов двойника, не совпадающих с двойниковой осью или нормалью к двойниковой плоскости, оптическая группа симметрии становится $m \cdot 2 : m$ (субмикроскопически sdвойникованный блок-кристалл будет двuosным). При несовпадении осей эллипсоидов вращения оптическая симметрия двойника будет $2 : m$.

Таким образом, субмикроскопически sdвойникованные кристаллы всех сингоний могут относиться к двум оптическим группам симметрии: $m \cdot 2 : m$, когда пара одноименных осей индикатрисы индивидов двойника совпадает, и $2 : m$, когда нет совпадающих осей индикатрисы.

Кристаллографически эти две группы определяются следующим образом. Оптическая группа симметрии $m \cdot 2 : m$ в двойниках с триклинными индивидами может наблюдаться как сугубо частный случай, когда индивиды имеют псевдомоноклинную ориентировку. При моноклинной симметрии индивидов эта группа симметрии возникает в двойниках с двойниковой плоскостью, совпадающей с гранью из зоны $[010]$, а при индивидах с ромбической симметрией — в двойниках с двойниковой плоскостью, совпадающей с гранью из зон $[100]$, $[010]$, $[001]$. В кристаллах средних сингоний двойники будут относиться к оптической группе симметрии $m \cdot 2 : m$ в том случае, если двойниковая плоскость совпадает с гранью из зоны, осью которой является ребро, перпендикулярное вертикальной оси.

Способ расчета различен для двойников, относящихся к этим двум оптическим группам симметрии, но ход решения одинаков.

1. Определяем ориентировку результирующей индикатрисы.

1. В двойниках, которые относятся к оптической группе симметрии $2 : m (L_2PC)$, одна ось индикатрисы совпадает с двойниковой осью (или нормалью к двойниковой плоскости), являющейся осью симметрии второго порядка, две другие оси индикатрисы лежат в плоскости симметрии. Чтобы определить их положение, достаточно построением Френеля найти N'_g и N'_p в двойниковой плоскости (закон грани) или в плоскости, перпендикулярной к двойниковой оси (закон оси).

2. В двойниках, которые относятся к оптической группе симметрии $m \cdot 2 : m (3L_23PC)$, все три оси результирующей индикатрисы совпадают с тремя осями симметрии, определяемыми как биссектрисы углов между одноименными осями индикатрисы индивидов двойника.

II. Вычисляем результирующие N'_g , N'_m , N'_p .

1. В случае оптической группы симметрии двойника $2 : m$ определяем N'_g и N'_p в плоскости двойниковаия или в плоскости, перпендикулярной к двойниковой оси по формулам $(^2)$:

$$N'_g = \sqrt{\frac{2N_g^2 N_p^2}{(N_g^2 + N_p^2) + (N_g^2 - N_p^2) \cos(\psi - \phi_1)}},$$

$$N'_p = \sqrt{\frac{2N_p^2 N_g^2}{(N_g^2 + N_p^2) + (N_g^2 - N_p^2) \cos(\psi + \phi_1)}},$$

где ψ и ϕ_1 — углы между нормалью к плоскости, в которой определяются N'_g и N'_p , и оптическими осями, т. е. в данном случае — это углы между нормалью к двойниковой плоскости или двойниковой осью и оптическими осями. Полученные величины N'_g и N'_p дают две оси результирующей индикатрисы.

Находим в зоне двойниковой плоскости или в зоне плоскости, перпендикулярной к двойниковой оси, направление прямого погасания относительно этой плоскости. Это направление удобно находить графически с помощью сетки Вульфа: проводим круговые сечения индикатрисы — дуги, полюсами которых являются оптические оси, — и ищем дугу, соединяющую эти круговые сечения, которую данная зона делит пополам. Полюс этой дуги и является искомым направлением. В этом направлении по написанным выше формулам вычисляем N'_g или N'_p , один из которых и дает величину третьей оси результирующей индикатрисы.

2. В случае оптической группы симметрии двойника $m \cdot 2 : m$ величину осей результирующей индикатрисы, являющихся биссектрисами углов между несовпадающими осями индикатрисы индивидов, можно определить или по приведенным выше формулам, или (проще) по формуле Малляра (1), применимой для этой цели в данном частном случае:

$$N'_{g,p} = \frac{N_g + N_p}{2} \pm \frac{N_g - N_p}{2} \cos m,$$

где m — угол между одноименными осями индикатрисы индивидов.

3. Зная величину N'_g , N'_m , N'_p , вычисляем результирующий угол оптических осей.

В качестве проверки теории и примера ее применения рассмотрим псевдомоноклинную оптику описанных к настоящему времени субмикроскопически sdвойникованных полевых шпатов.

Псевдомоноклинный альбит. Оптика индивида* (типичный альбит из Ришуны с 1—2% анортитового компонента, среднее из данных К. Худобы, Г. Фишера и С. Коцу — по К. Бурри (5): $A: \lambda = +64^\circ 14'$, $\varphi = -48^\circ 26'$; $B: \lambda = -77^\circ 12'$, $\varphi = 47^\circ 12'$; $2V = +78,7^\circ$; $N_g = 1,5392$; $N_m = 1,5331$; $N_p = 1,5291$). Субмикроскопическое полисинтетическое двойникование по альбитовому закону \perp (010) дает псевдомоноклинный блок-кристалл с оптической группой симметрии $2 : m$ ($L_2 PC$). Оси результирующей индикатрисы: N'_g совпадает с $L_2 = \perp$ (010); N'_m и N'_p лежат в плоскости (010). Чтобы найти их положение в этой плоскости, определим угол погасания на (010) относительно (001). Это можно сделать графически, соединив дугами большого круга \perp (010) с оптическими осями A и B и построив биссектрисы этих углов, или вычислить:

$$\frac{\lambda_A - \lambda_B + 2\lambda_{(001)}}{2} = 20,5^\circ.$$

Вычисление $N'_g = N'_m$ и $N'_p = N'_p$ на (010) можно сделать методом (4) векторного анализа, чрезвычайно, однако, громоздким в данном случае, или по приведенным выше формулам. Получаем $N'_g = N'_m = 1,53363$, $N'_p = N'_p = 1,52911$. Находим направление прямого погасания, построив кривую погасания в зоне (010). N_g в плоскости, перпендикулярной этому направлению, равно $N'_g = 1,53868$. $2V' = +86^\circ 50'$. Для сравнения можно указать, что Зейландский псевдомоноклинный альбит Т. Барта (6) с 4% Ап имеет следующие константы: погасание на (010) 18° , $2V = +88^\circ$.

Псевдомоноклинный высокотемпературный альбит (анальбит). Оптика индивида $A: \lambda = +60^\circ 0'$, $\varphi = -12^\circ 20'$; $B: \lambda = +84^\circ 45'$, $\varphi = +32^\circ 0'$ (вычислено графически по данным Т. Р. Шнейдера (7): $\Phi = 100,5$; $\Psi = 121,0$; $\theta = 72,0$); $2V = -50^\circ$. $N_g = 1,5341$; $N_p = 1,5272$ (по О. Таттлу и Н. Боуэну (8)). Результирующая индикатриса

* Ориентировка индикатрисы задается указанием (по Бекке) координат оптических осей A и B в проекции на плоскость с $[001]$ в центре и \perp (010) справа. Сетку Вульфа располагаем таким образом, чтобы меридиональные дуги вытягивались в направлении с запада на восток; $+\lambda$ отсчитываем вверх, $-\lambda$ вниз, $+\varphi$ влево, $-\varphi$ вправо; в пересечении меридиональных и широтных дуг находим искомую точку.

определяется следующими величинами: $N^r = 1,53360$ совпадает с $\perp (010)$; $N_m^r = 1,53312$; $N_p^r = 1,52740$; $N_p^r \lambda [100] = 9^\circ 45'$; $2V^r = -32^\circ 3'$.

Т. Шнейдером (?) измерено для псевдомоноклинного анальбита $2V = -29^\circ$. Им была предпринята попытка связать оптику субмикроскопически sdвойникового и несдвойникового анальбита. Для этого было взято среднее положение из положений оптических осей в индивидах, sdвойникованных по альбитовому и периклиновому законам. Однако совпадения с измеренной величиной, как отметил сам автор, при этом не получилось. Приведенный нами расчет дает хорошее совпадение вычисленной и измеренной величин $2V$. Так как при альбит-периклиновом двойниковании в анальбите ось $\perp (010)$ совпадает с $[010]$ (по Ф. Лавесу ⁽⁹⁾), плоскость оптической симметрии будет общей для этих двойников, поэтому при расчете оптики субмикроскопически sdвойникового блок-кристалла принимаем во внимание не четыре, а два двойниковых положения.

Андезин-лабрадоры с малым положительным углом оптических осей. В литературе неоднократно указывались (Т. Томита, Т. Барт) подобные плагиоклазы. К. Суги ⁽¹⁰⁾ показал, что наблюдаемую в этих случаях коноскопическую фигуру можно объяснить наложением пластинок в двойниковом положении, соответствующем карлсбадскому или альбит-карлсбадскому закону. Приводимый ниже расчет подтверждает это и дает точные соотношения. Для примера возьмем лабрадор № 53 по В. И. Луцицкому ⁽¹¹⁾: $A: \lambda = +77^\circ 30'$, $\varphi = -55^\circ 30'$; $B: \lambda = +16^\circ 30'$, $\varphi = +35^\circ 0'$; $2V = +75^\circ 45'$; $N_g = 1,5632$; $N_p = 1,5553$.

В двойнике по карлсбадскому закону с двойниковой осью $[001]$ оптическая плоскость симметрии совпадает с плоскостью, перпендикулярной $[001]$. Определив угол погасания в этой плоскости относительно (010) , равный $6,5^\circ$, находим положение в этой плоскости двух осей результирующей индикатрисы. Величина их $N_g^r = N_g^r = 1,56207$ и $N_p^r = 1,55720$. Находим положение прямого погасания в плоскости $\perp [001]$, это позволяет определить N_m^r , совпадающую с $[001]$ и равную $1,55750$. $2V^r = +29^\circ$.

В двойнике по альбит-карлсбадскому закону $N_g^r = 1,56188$, $N_m^r = 1,55723$, $N_p^r = 1,55554$; $2V^r = +62^\circ$.

Предложенный способ расчета применим и к более общему случаю наложения кристаллических пластинок одинакового состава и равной толщины в произвольном положении. Всегда можно провести плоскость симметрии для двух одинаковых эллипсоидов, повернутых на произвольный угол. Наличие же плоскости симметрии приводит к оптической группе симметрии $2 : m$, в общем случае, или $m : 2 : m$, в частном случае, когда пара каких-либо осей индикатрисы совпадает. Дальнейший расчет производится по приведенной выше схеме.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
1 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Mallard, *Traité de cristallographie*, 2, 1884. ² F. Pockels, *Lehrbuch der Kristalloptik*, 1906. ³ Chr. Oftedahl, *Norsk. Vidensk. Akad. Oslo, Skr.*, 1, 3 (1948); Сborn. Полевые шпаты, ИЛ, 1952. ⁴ А. В. Шубников, Основы оптической кристаллографии, Изд. АН СССР, 1958. ⁵ C. Burri, *Schweiz. Mineral. u. Petrogr. Mitt.*, 30, 2 (1950). ⁶ T. F. W. Barth, *Zs. Kristallogr.*, 69, 5—6 (1929). ⁷ T. R. Schneider, *Zs. Kristallogr.*, 109, 4—6 (1957). ⁸ O. F. Tuttle, N. L. Bowen, *J. Geol.*, 58, 5 (1950); Сborn. Полевые шпаты, ИЛ, 1952. ⁹ F. Laves, *J. Geol.*, 58, 5 (1950); Сborn. Полевые шпаты, ИЛ, 1952. ¹⁰ Ken-ichi Sugi, *Mem. of the Fac. of Sci., Kyūsyū Imp. Univ., Ser. D.* 1, 1 (1940). ¹¹ В. И. Луцицкий, *Tschermaks Mineral. u. Petrogr. Mitt.*, 24 (1905).

А. С. ОСТРОУМОВА

О НОВОЙ НАХОДКЕ ЛЕЙЦИТОВЫХ ПОРОД В ЗАКАВКАЗЬЕ

(Представлено академиком В. С. Соболевым 13 XI 1958)

Во время детальных геолого-петрографических работ по изучению третичной вулканогенной толщи Западного Даралагеца в 1955 — 1956 гг. в районе сс. Карахач, Гортун (Вединский и Микоянский районы АрССР) нами были обнаружены интересные разновидности лейцитовых пород, до сих пор в этом районе не отмечавшиеся. Аналогичные породы в Закавказье известны в пределах Памбакского хребта (^{1,7,8}) и по периферии Грузинской равнины в Гурии (^{4,6}) (рис. 1).

Формы залегания исследованных пород разнообразны, среди них установлены многочисленные дайки, небольшие потоки, вероятнее всего короткие «языки», реже вулканические купола и шлаковые накопления. Дайки и вулканические купола прорывают широко распространенную в этом районе свиту белесых санидиновых пород, относимую одними исследователями к миоцену (⁵), другими — к олигоцену (⁹). Излившиеся разновидности лейцитовых пород несогласно лежат на кровле санидиновой свиты.

По петрографическому составу лейцитовые породы Западного Даралагеца несколько различаются между собой, главным образом в зависимости от условий залегания. Однако по своему минералогическому составу и химизму все они достаточно близки, и, несмотря на то, что в некоторых разновидностях содержится небольшое количество оливина (до 1%), мы описываем их под общим названием лейцитовых тефритов, не выделяя базанитов, так как для других районов Малого Кавказа совершенно аналогичные породы уже вошли в литературу именно под этим названием.

Лейцитовые тефриты куполов. Нами отмечен лишь один небольшой купол (3×5 м), являющийся, вероятно, разновидностью концентрически-скорлуповатых вулканических (экструзивных) куполов, по В. И. Влодавцу (³).

Лейцитовые тефриты этого купола представляют собой пористую буровато-фиолетовую лаву, по внешнему виду мало отличающуюся от обычных в этом районе андезито-базальтов. Пористость породы увеличивается от середины купола к периферии, в краях купола порода постепенно приобретает пензовую структуру и переходит в шлаковидный агломерат. Порода имеет следующий количественно-минералогический состав: во вкрапленниках (в процентах) пироксен 10; плагиоклаз 9; рудный минерал 2; оливин 17; в основной массе — стекла 38—58; лейцит 20—40.

Т а б л и ц а 1

Оптические константы вкрапленников моноклинного пироксена из лейцитовых тефритов Западного Даралагеца

	+2 V	< cNg	N _g — N _p	В иммерсии ±0,003	
				N' _g	N' _p
Тефриты вулканического купола					
Средняя часть купола	56—58°	39—41°	0,024	1,714	1,690
Периферия купола	56—58°	45—46°	0,020—0,024	1,714	1,690
Полосчатые тефриты потоков	54—61°	42—45°	0,024—0,030	1,718	1,690
Афанитовые тефриты даек (единичные замеры)	60°	47°	0,027	1,722	1,698

Пироксен образует идиоморфные призмы, слегка зеленоватые или бесцветные в проходящем свете, слабо зональные в скрещенных николях. По оптическим данным (табл. 1) минерал ближе всего стоит к авгиту.

Вкрапленники плагиоклаза представлены таблитчатыми идиоморфными резко зональными зернами с многочисленными включениями стекла, приуроченными чаще всего к центральным частям зерен. Состав плагиоклаза, колеблется от Ap_{70-75} в ядре до Ap_{58-60} в периферической части. Редкие вкрапленники оливина обычно целиком замещены серпантинитом и ярко-красными в проходящем свете гидроокислами железа. Оливин узнается в этих псевдоморфозах по чрезвычайно характерным формам выделения и продуктами замещения. Основная масса породы состоит из бурого железистого,

местами почти непрозрачного стекла, в котором заключены редкие микролиты плагиоклаза с углами симметричного погасания $\sim 15^\circ$, что соответствует примерно составу андезина.

В образцах из периферической части купола микролиты плагиоклаза обычно меньшего размера (0,005 мм в поперечнике), часто неясных очертаний с погасанием, близким прямому, что говорит об их более кислом, вероятно олигоклазовом, составе. Кроме микролитов плагиоклаза, в стекле заключены единичные микролиты моноклинного пироксена и измененного оливина.

Главную характерную черту породы составляет присутствие фельдшпатиды, находящегося в основной массе в виде мелких, диаметром около 0,02 мм,



Рис. 1. Схема географического расположения выходов лейцитовых пород (заштриховано) Малого Кавказа

округлых «глазков», нередко сохраняющих шести- или восьмигранные кристаллографические очертания. В проходящем свете видно, что эти образования представлены изотропным минералом, содержащим зонально расположенные мельчайшие включения призмочек пироксена. Светопреломление минерала по измерению в иммерсии $1,508 \pm 0,001$, что наряду с морфологическими особенностями позволяет считать его лейцитом.

«Глазки» расположены в породе неравномерно, они то переполняют основную массу, оставляя лишь небольшие участки бурого стекла, то резко уменьшаются в количестве.

Аксессуары представлены мелкими (до 0,2 мм длиной) призмочками апатита, часто прорастающими пироксен или располагающимися в стекловатом остатке.

Обилие порфировых выделений заставляет назвать структуру породы полифировой с оцеляровой структурой основной массы.

Изучение шлаковидного агломерата, наблюдавшегося в краевой части купола, показало, что слагающие его обломки представлены теми же лейцитовыми тефритами, но с большим количеством бурого стекловатого мезостазиса, переполненного лейцитовыми «глазками». Размер обломков колеблется от нескольких миллиметров до 10—20 см. Цементирующая масса состоит из мелких туфовых частиц той же породы, скрепленных зеленовато-бурым коллоидным новообразованием, вероятно относящимся к группе нонтронит-монтмориллонита.

Лейцитовые тефриты потоков. Лейцитовые тефриты, слагающие небольшие потоки мощностью 1,5—3 м, длиной 25—30 м, характеризуются хорошо заметной невооруженным глазом полосчатой текстурой, объясняющейся неравномерным распределением темноцветного минерала в породе. Ширина полос обычно не превышает 2—3 мм.

Вкрапленники в этой разновидности лейцитовых тефритов очень редки и представлены, как правило, только авгитом (табл. 1) и в единичных случаях полностью измененным биотитом.

Основная масса породы обычно полнокристаллическая и состоит из многочисленных микролитов андезин-лабрадора, ориентированных часто субпараллельно или собранных в агрегаты, напоминающие пучки. В отдельных участках отчетливо видно, что микролиты плагиоклаза заключены в общем поле резко ксеноморфного существенно калиевого полевого шпата, часто пронизанного тончайшими иголочками апатита.

В промежутках между микролитами плагиоклаза расположены идиоморфные призмочки авгита, рудные частицы и иногда биотит.

В основной массе присутствуют округлые «глазки», аналогичные таким же выделениям в лейцитовых тефритах куполов, но в отличие от последних лейцит, как правило, замещен мутным изотропным цеолитом. Распределены «глазки» чрезвычайно неравномерно, в пределах одного и того же потока количество их колеблется от 20 до 1%. В центральных частях потоков в отдельных «струях» они совершенно исчезают. В таких случаях резко увеличивается количество калиевого полевого шпата и биотита и порода приобретает облик калиевого базальта.

Структура основной массы сложная, в случае обильных выделений лейцита — глазковая (оцеляровая), при их полном отсутствии — оксибазиофитовая. Между этими двумя разновидностями наблюдаются постепенные переходы.

Лейцитовые тефриты даек. Эти породы в поле резко отличаются от описанных разновидностей черным цветом, афанитовым обликом и раковистым изломом. Однако различие это чисто внешнее — при микроскопическом изучении породы даек обнаруживают почти полную идентичность состава и структуры с лейцитовыми тефритами потоков с аналогичными переходами к калиевым базальтам. Некоторое отличие между ними заключается лишь в худшей раскристаллизации пород даек, в результате чего в последних уменьшается размер микролитов основной массы вплоть до появления разновидностей со стекловатым базисом. Вкрапленники в них также очень редки и представлены, кроме авгита (табл. 1) и полностью измененного биотита, трещиноватыми зернами основного плагиоклаза (An_{70-80}).

Таким образом, из описанных выше трех разновидностей лейцитовых тефритов вторая и третья совершенно идентичны, первая же несколько отличается от них. Она состоит из многочисленных вкрапленников авгита, основного плагиоклаза, редко псевдоморфоз по оливину и стекловатой основной массы, переполненной микролитами лейцита, т. е. имеет состав, вполне обычный для лейцитовых тефритов. Две другие разновидности почти не содержат вкрапленников (редко авгит, биотит, плагиоклаз), но имеют полнокристаллическую основную массу, состоящую из микролитов плагиоклаза, авгита и лейцита. Наряду с этими минералами в основной массе присутствует калиевый полевой шпат и биотит, содержание которых увеличивается с убыванием количества лейцита; крайние члены этой серии относятся уже к калиевым базальтам. Несмотря на эти различия все три разновидности следует отнести к лейцитовым тефритам, указав лишь на некоторое проявление гетероморфизма, вследствие различия условий застывания пород. Сходство этих разновидностей подтверждается также их химизмом (табл. 2). Тефриты куполов (образец № 87а) несколько беднее щелочами, по сравнению с аналогичными породами потоков и даек (образцы №№ 244, 196, 671а, 661а). Последние, вероятно, являются продуктом дальнейшей дифференциации магмы с увеличением щелочности.

В табл. 2 приведены также результаты двух анализов тефритов Гурии (образцы №№ 336а и 1029) и анализов эффузивных эпилейцитовых порфиров Памбакского хребта. При их сравнении бросается в глаза большое сходство описываемых пород с лейцитовыми тефритами Гурии, область развития которых приурочена к зоне, переходной от Аджаро-Триалетской складчатой

Таблица 2

Химические анализы лейцитовых пород Малого Кавказа

Западный Даралагез (наши данные)						Гурия		Памбакский хребет						
	лейцитовые тефриты					фонолит-тефрит (⁶)	тефрит (²)	лава эпилейцитового порфира (¹)	эпилейцитовый порфир эффузивный (⁶)					
	тефриты куполов	полосчатые тефриты потоков	афанитовые тефриты даек	номера образцов										
				87а	244					196	671а	661а	336а	1029
SiO ₂	50,00	50,92	50,14	48,44	52,28	50,89	48,24	56,52	56,00	54,25				
TiO ₂	1,26	1,28	1,16	1,64	1,12	0,58	0,79	0,30	0,27	0,44				
Al ₂ O ₃	17,70	19,58	18,93	17,99	20,33	18,82	16,38	21,44	21,81	21,47				
Fe ₂ O ₃	6,28	5,40	5,86	5,92	2,48	5,00	5,83	2,53	3,11	0,80				
FeO	1,62	2,21	2,35	2,80	4,30	3,01	2,99	1,54	1,65	1,22				
MnO	0,08	0,08	0,11	0,14	0,20	0,10	0,16	0,17	0,13	0,12				
MgO	3,92	3,00	3,64	3,06	1,82	3,71	4,95	0,72	0,97	0,48				
CaO	8,26	8,12	8,28	8,34	6,14	4,40	10,05	4,29	3,94	2,44				
Na ₂ O	2,54	3,22	4,14	3,96	3,92	3,95	2,21	3,29	6,20	4,44				
K ₂ O	2,26	3,32	2,06	1,75	2,79	5,45	2,36	5,99	3,72	10,51				
H ₂ O-	1,99	0,88	1,10	1,68	0,58	0,74	2,33	0,48	0,16	0,18				
П.п.пр.	2,99	2,25	2,68	4,04	3,68	3,95	2,44	2,80	2,66	3,39				
P ₂ O ₅	0,74	—	—	0,69	0,50	0,31	0,64	—	—	0,05				
BaO	} 0,24	—	—	} 0,13	} 0,07	0,16								
SrO		—	—			—								
CO ₂		—	—			0,30								
Cl		—	—			0,05								
S	—	—	—	—	—	0,02								
Сумма	99,88	100,26	100,45	100,58	100,21	100,91	99,90	99,78	99,62	99,79				
Аналитик	Фрейде, Химическая лаборатория ВСЕГЕИ					Кобиашвили	Егоров	Джрбашян	Кюрегян	Селютин				

системы к Грузинской глыбе. Сходство это, как можно судить по описаниям (^{2,4,6}), проявляется и в структурно-минералогических особенностях лейцитовых пород Гурии, и во взаимоотношении их с подстилающими толщами, которые представлены здесь санидиновыми трахитами — совершенно так же, как в Западном Даралаже.

В то же время сравнение лейцитовых пород Западного Даралажеза с территориально более близкими им эпилейцитовыми порфирами Памбакского хребта показывает значительное различие в их химизме (табл. 2, образцы №№ 397a, 606a и 1052) и структурно-минералогических особенностях (^{1,7,8}).

Таким образом, описанные выше лейцитовые тефриты Западного Даралажеза по особенностям химизма, структуре и минералогическому составу близки не к памбакским, а к более удаленным территориально лейцитовым породам Гурии, что является, вероятно, результатом сходства условий геологического развития этих участков Малого Кавказа в период формирования описанных пород.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
9 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. П. Багдасарян, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1956). ² Д. С. Белянкин, К. С. Маслов, В. П. Петров, Тр. Петрогр. инст. АН СССР, в. 14 (1939). ³ В. И. Влодавец, Бюлл. Вулк. станции АН СССР, № 21 (1954). ⁴ Г. С. Дзодце-нидзе, Домиоценовый эффузивный вулканизм Грузии, Изд. АН ГрузССР, 1948. ⁵ С. А. Исаакян, Докл. АН АрмССР, 24, № 3 (1957). ⁶ Т. Г. Казахишвили, М. Л. Роква, Сборн. тр. Инст. геол. и минер. АН ГрузССР, Тбилисси, 1951. ⁷ В. Н. Котляр, Сов. геология, 9, № 4—5 (1931). ⁸ В. Н. Котляр, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1945). ⁹ К. Н. Паффенгольц, Зап. Всерос. минер. общ., ч. 67, № 2 (1938). ¹⁰ A. Lacroix, Bull. du Sér. géol. de l'Indochine, 20, Fasc. 3 (1933).

М. Е. ВИНОГРАДОВ

О КОЛИЧЕСТВЕННОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ГЛУБОКОВОДНОГО ПЛАНКТОНА ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА И ЕГО СВЯЗИ С ЦИРКУЛЯЦИЕЙ ГЛУБИННЫХ ВОД

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 30 III 1959)

Области распространения видов и целых планктонных комплексов определяются распространением водных масс, в которых они обитают. С этим связан метод определения характера и происхождения вод по планктонным индикаторам. Распространение глубоководных видов с этой точки зрения изучено очень мало, хотя и имеется ряд работ, указывающих на прямую связь распространения глубоководных пелагических животных с глубинными течениями (1, 2). Еще меньше данных о влиянии глубинных течений на количественное распределение планктона. Имеющиеся в литературе сведения очень ограничены (3, 4) и касаются глубин только < 2000—3000 м. Однако именно в глубинных водах количественное распределение планктона, позволяющее в ряде случаев проследить не за проникновением отдельных струй воды, а за генеральным перемещением всей водной массы, оказывается очень существенным показателем.

Материалом для настоящей работы послужили послойные вертикальные ловы замыкающиеся сетями типа Джеди с диаметром входного отверстия равным 80 или 113 см с фильтрующим конусом из крупяного сита № 140 (14 ячеей в линейном сантиметре), производившиеся в Тихом океане на судах «Витязь» и «Обь» между 50° с. ш. и 63° ю. ш. Над ложем океана на 14 станциях ловы проводились до 4000 м и на 6 станциях—в океанических впадинах (Курило-Камчатской, Марианской, Бугенвильской и Кермадек), до 8000 м (рис. 1).

Особенности вертикального распределения биомассы зоопланктона в бо-реальных водах северо-западной части Тихого океана уже рассматривались

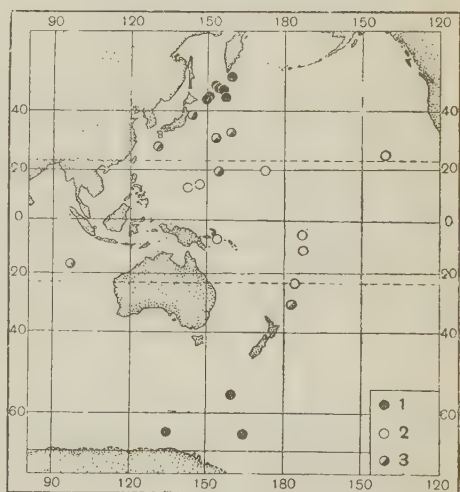


Рис. 1. Станции экспедиционных судов «Витязь» и «Обь», на которых проводились количественные послойные ловы глубоководного планктона. 1 — станции в продуктивных районах с богатым поверхностным и глубинным планктоном, 2 — станции в тропической области с бедным поверхностным и глубинным планктоном, 3 — станции с бедным поверхностным планктоном, на которых ясно наблюдается обогащение глубинного планктона

ранее (^{5, 6}). Укажем лишь, что все наблюдения проводились весной и летом. В это время на всех станциях изменение биомассы планктона с глубиной происходило однотипно, и почти во всех случаях имелось одно и то же соотношение между количеством поверхностного (0—500 м) и глубинного (500—4000 м) планктона. Поверхностный планктон составлял ~65%, а глубинный ~35% от всего количества планктона в столбе 0—4000 м. Постоянство этого соотношения понятно, так как поверхностный планктон, в конечном итоге, является, как известно, той пищевой базой, за счет которой существует все население глубин океана, и его обилие должно прямо сказываться на количестве глубинного планктона.

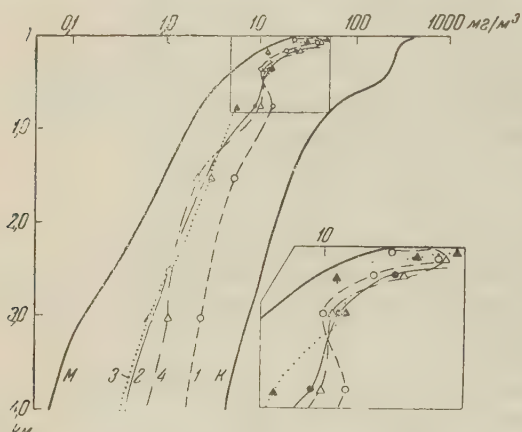


Рис. 2. Вертикальное распределение биомассы планктона на станциях с обогащенным глубинным планктоном. 1 — станция 30°53' с. ш., 153°09' в. д.; 2 — станция 27°49' с. ш., 130°41' в. д.; 3 — станция 19°49' с. ш., 154°02' в. д.; 4 — станция 30°32' ю. ш., 183°21' в. д. Для сравнения приведено характерное распределение биомассы планктона в умеренных широтах (Курило-Камчатская впадина — К) и в тропической области в районе с небогащенным глубинным планктоном (Марианская впадина — М)

планктона в тропической области может служить станция, взятая в районе Марианской глубоководной впадины (рис. 2).

Однако такой тип вертикального распределения наблюдается не во всей тропической области. В районах, примыкающих к границам бореальной и нотальной областей, которые в западной части океана в поверхностных слоях проходят примерно по 40° с. ш. и по 40° ю. ш. и выражены очень четко, вертикальное распределение глубоководного планктона оказалось несколько иным. Так, на станции, расположенной на 30° с. ш., 153° в. д. (рис. 2), кривая распределения планктона в поверхностных слоях имеет положение, характерное для вод тропической области, а в глубинных приближается к тому, которое наблюдается в бореальных водах. При этом, конечно, постоянное соотношение между количеством поверхностного и глубинного планктона нарушается, так что глубинный (500—4000 м) планктон составляет уже не 35%, а более половины (67%) от всего количества планктона в слое 0—4000 м. Рассмотрение имеющихся у нас материалов показывает, что по мере приближения к границам бореальной области обогащение глубинного планктона усиливается, а по мере удаления от нее — ослабевает (рис. 2). Изменяется оно и по долготе. В западной части океана (по 150° в. д.) оно может быть обнаружено до 20° с. ш., в центральной части (180° в. д.) на 20° с. ш. оно отсутствует, а в восточных районах (140° з. д.) даже на 25° с. ш. было выражено очень слабо и притом только в придонных слоях, на глубине >2000—3000 м.

Как уже указывалось в наших предыдущих работах (^{7, 8}), обогащение планктона глубинных слоев может быть объяснено проникновением в тропическую область глубинных* вод из бореальной области, несущих в себе сравнительно богатый глубоководный планктон умеренных широт и большое количество органики. По мере продвижения к экватору и трансформации этих вод, высокая концентрация планктона в них снижается за счет его отмирания и выедания. Однако продукты жизнедеятельности этого планктона, его остатки, да и он сам служат пищей глубоководным организмам, обитающим на глубинах тропической области. Благодаря этому, несмотря на довольно быструю значительную смену состава населения, поддерживается повышенная концентрация планктона в этих слоях.

В районах тропической области, подвергающихся воздействию глубинных вод, пришедших из богатых планктонных районов, снабжение пищей глубоководного планктона происходит не только за счет того органического вещества, которое поступает из поверхностных слоев, но и за счет того, которое приносится горизонтальными потоками из более продуктивных частей океана.

В северной Пацифике, судя по распределению биомассы планктона, наиболее интенсивное меридиональное перемещение глубинных вод происходит в западной части океана. Здесь, к востоку от Японии, в движении на юг в той или иной степени принимает участие основная масса воды глубже 500 м. Судя по распределению планктона, противоток «глубинных» вод,двигающихся на север из тропической области, в этой части океана выражен слабо или вообще отсутствует. Это несколько противоречит точке зрения А. М. Муромцева (⁹), считающего, что в этом районе воды на глубине более 2500 м двигаются в северном направлении.

Несколько иная картина наблюдается в юго-западной части океана. К северо-востоку от Новой Зеландии, на станции (30° ю. ш., 183° в.д.) происходит обогащение глубоководного планктона в слое 500—1000 м и ниже 2000 м (рис. 2), что соответствует глубинам подтока антарктических вод. Однако обогащение планктона здесь происходит несколько менее интенсивно, чем это имеет место к юго-западу от Японии, и уже не обнаруживается севернее 25° с. ш. В слое 1000—2000 м планктон сильно обеднен, что, очевидно, следует связать со слоем, бедным планктоном, тропических «глубинных» вод,двигающихся здесь к югу. Таким образом, в южном полушарии распределение планктона согласуется со схемой циркуляции вод, предложенной Вюстом (¹⁰) и более поздними авторами (^{9, 11}). Что касается северного полушария, то нет единого мнения о схеме глубинной циркуляции в этом районе. Можно лишь указать, что характер движения глубинных вод, который мы предполагаем на основании распределения биомассы планктона, хорошо согласуется со схемой циркуляции глубинных вод Тихого океана, разработанной В. Н. Степановым в Институте океанологии АН СССР.

Подток глубинных вод из умеренных широт подтверждается и анализом качественного состава планктона. Наибольший интерес в качестве видов-индикаторов представляют глубоководные животные, основная область распространения которых лежит в умеренных и высоких широтах. Они позволяют проследить за распространением в тропической зоне полярных и субполярных вод глубинных слоев. В северо-западной части Тихого океана такими видами, например, среди амфипод оказываются: *Paracallisoma alberti*, *Koroga megalops*, *Eusirella multicalceola*, *Rhahotropis natator*, *Halice schoemakeri* и др. Они проникают на юг до 25—23 с. ш., т. е. на 1600—1800 км от границы бореальной области. Среди антарктических и субантарктических глубоководных амфипод такие виды как *Hirondellea antarctica*, *Euandania gigantea*, *Orchomenella abyssorum*, встречаются до 25—28° ю. ш. Анало-

* Термин глубинные воды употребляется без кавычек в том случае, когда он обозначает вообще все воды, лежащие глубже 500 м, и ставятся кавычки для обозначения вод («глубинных»), лежащих между «промежуточными» и «придонными» водами.

гичные примеры имеются и среди других групп пелагических животных — копепод, декапод, медуз.

Как видно, по качественному составу планктона можно проследить проникновение глубинных вод из умеренных областей в сторону экватора примерно до тех же широт, что и по его количественному распределению. Проникновение глубинных субантарктических вод на север к экватору прослеживается и по распределению микроорганизмов ⁽¹²⁾.

Известно, что интенсивность глубинных меридиональных потоков в Тихом океане значительно ниже, чем в Индийском и, тем более, в Атлантическом. Поэтому можно ожидать, что в Индийском и Атлантическом океанах влияние глубинных полярных и субполярных вод будет сказываться сильнее и на большем расстоянии от границ умеренных областей, чем это было обнаружено в Тихом океане. И действительно, в восточной части Индийского океана на станции 16°48' ю. ш., 96°54' в. д., четко прослеживалось обогащение планктона в слое 500—1000 м и глубже 2000 м, которое может быть связано с обогащенными планктоном антарктическими водами ⁽¹³⁾. Как видно, здесь их влияние проявляется дальше от границы нотальной области, чем мы это наблюдали в Тихом океане.

В западных частях Индийского ⁽¹⁴⁾ и, особенно, Атлантического океанов влияние антарктических вод сказывается в еще большей степени, и вместе с ними некоторые глубоководные антарктические виды проникают севернее экватора. Так, *Koroga megalops* и *Cephalophanes frigidus* были обнаружены в Аравийском море, а типично антарктическо-субантарктическая *Euandania gigantea* — у Бермудских островов. Аналогичных примеров можно привести много. В Атлантическом океане благодаря интенсивным потокам глубинных антарктических и северо-атлантических вод многие глубоководные животные умеренных зон проникают через глубины тропической области в другое полушарие. В Тихом океане в настоящее время, очевидно, это происходит, в гораздо меньшей степени. Но не исключена возможность того, что у некоторых глубоководных пелагических видов, имеющих в настоящее время в Тихом океане биполярные ареалы (*Koroga megalops*, *Paracallisoma alberti*, *Scypholanceola vanhoeffeni*, *Scina ratrayi* var. *keithacki* и др.), при большей интенсивности глубинных меридиональных потоков, которая, вероятно, была в ледниковое время*, имелись сплошные ареалы, соединенные через глубины тропической области, как это наблюдается сейчас у некоторых видов в Атлантическом океане. В Атлантике такое соединение также было облегчено и могло иметься у большего, чем сейчас, числа видов. Таким образом, можно предполагать, что изменение интенсивности меридиональных потоков глубинных холодных вод, служит одной из причин возникновения биполярных ареалов у глубоководных пелагических животных.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
24 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. B. Sewell, J. Murray, Expedition, 1933—1934, Sci. Rep., 8, № 3 (1948).
² W. Сое, Am. Naturalist, 80, 453 (1946). ³ P. Jespersen, Dana-Report, № 7 (1935). ⁴ B. Leavitt, Biol. Bull., 74, № 3 (1938). ⁵ М. Е. Виноградов, ДАН, 96, № 3 (1954). ⁶ М. Е. Виноградов, Тр. Инст. океанол. АН СССР, 12, 177 (1955). ⁷ В. Г. Богоров, М. Е. Виноградов, ДАН, 102, № 4 (1955).
⁸ М. Е. Vinogradov, XV Intern. Congr. Zoology, Sect. III, pap. 31 (1958).
⁹ А. М. Муромцев, Основные черты гидрологии Тихого океана, Л., 1958.
¹⁰ G. Wüst, Veröffentlich. des Inst. für Meereskunde, Geogr. naturf. Reihe, N. 20 (1929). ¹¹ H. Stommel, Nature, 180, № 4589 (1957). ¹² А. Е. Крисс, М. Н. Лебедева и др., Журн. общ. биол., 19, № 5 (1958). ¹³ К. В. Беклемишев, Бюлл. МОИП, 64, № 1 (1959). ¹⁴ P. Thernia, Comité central d'oceanogr.-et d'étude des côtes, Bull. d'information, X Année, № 3, 115 (1958). ¹⁵ N. Uda, Geophys. Mag., 28, № 3 (1958). ¹⁶ C. Emiliani, J. Geol., 63, № 6 (1955).

* На изменение интенсивности глубинной циркуляции в зависимости от общего изменения климата имеются указания в работах Уда ⁽¹⁵⁾ и Эмилиани ⁽¹⁶⁾.

ОКЕАНОЛОГИЯ

А. В. ИЛЬИН

**О НЕКОТОРЫХ ЧЕРТАХ ГЕОМОРФОЛОГИИ
АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА К СЕВЕРО-ЗАПАДУ ОТ АНГЛИИ***(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 30 III 1959)*

В августе — октябре 1957 г. в северной части Атлантического океана по программе Международного геофизического года проводило комплексные океанографические исследования экспедиционное судно «Экватор». Одним из разделов этих работ было изучение подводного рельефа методом эхолотирования по методике, принятой в Институте океанологии АН СССР (1). В результате исследований были получены некоторые новые данные о строении поверхности дна океана к северо-западу от Англии и в районе Северо-Атлантического подводного хребта. Рельеф дна этого района изучен еще недостаточно. На батиметрической карте Северо-Восточной Атлантики, составленной Хиллом, подводный рельеф почти везде изображен здесь гипотетическими изобатами (2).

Данные «Экватора» показывают, что рельеф дна к северо-западу от Англии имеет сложное строение. Наиболее крупными формами рельефа являются массивное поднятие, шириной более 200 миль, в пределах которого находится банка Роколл, и сравнительно глубокий желоб, шириной до 50 миль, имеющие северо-северо-восточное простирание (рис. 1, внизу). Этот желоб, условно называемый ниже Ирландским, отделяет упомянутое поднятие от Британских островов. Глубины желоба в среднем равны 2000 м с уменьшением к северу и увеличением к югу. Дно и склоны Ирландского желоба имеют преимущественно ровную поверхность. Рельеф поднятия, которое мы в дальнейшем будем называть возвышенностью Роколл, характеризуется более сложным расчленением. Здесь выделяются два крупных хребта, разделенные пологим понижением дна (рис. 1, А—А'). Ширина каждого из трех элементов рельефа возвышенности Роколл примерно 50—100 миль. Оба хребта имеют относительную высоту над дном понижения около 500 м. На поверхности этих крупных форм рельефа наблюдается более мелкое расчленение. В пределах восточного хребта часто встречаются пологие понижения с относительными глубинами 50—60 м. Имеются также крупные холмы с высотой более 100 м и шириной до 4 км. Еще более расчленен западный хребет. Здесь встречаются многочисленные невысокие холмы, а местами и острые пики. Понижение, разделяющее оба хребта, также имеет значительное расчленение. Выделяются подводные долины, имеющие ширину до 1—1,5 км. Глубина их вреза достигает 60—70 м. Вместе с тем, все отмеченные формы рельефа возвышенности Роколл представляются относительно простыми.

На глубинах около 1000 м как на западном, так и на восточном склоне возвышенности Роколл расчлененность рельефа уменьшается, и склоны глубже 1000 м имеют совершенно ровную поверхность. При этом между расчлененной и выравненной частями склонов выделяется серия террас шириной до 300—400 м. На восточном склоне возвышенности Роколл насчитывается 6 таких террас на глубинах от 950 до 1000 м. На западном склоне возвышенности на глубинах от 950 до 1000 м также отмечаются террасо-

видные поверхности, но морфологически они выражены менее отчетливо, чем на восточном склоне. Возникновение указанных террас связано, по-видимому, с абразионной деятельностью во время более высокого гипсометрического положения возвышенности Роколл. О погружении этой возвышенности свидетельствует также существование на поверхности обоих хребтов совершенно плоских плато протяженностью до 5 км, образовавшихся, вероятно, в результате абразии, в процессе погружения. Холмы, встречающиеся

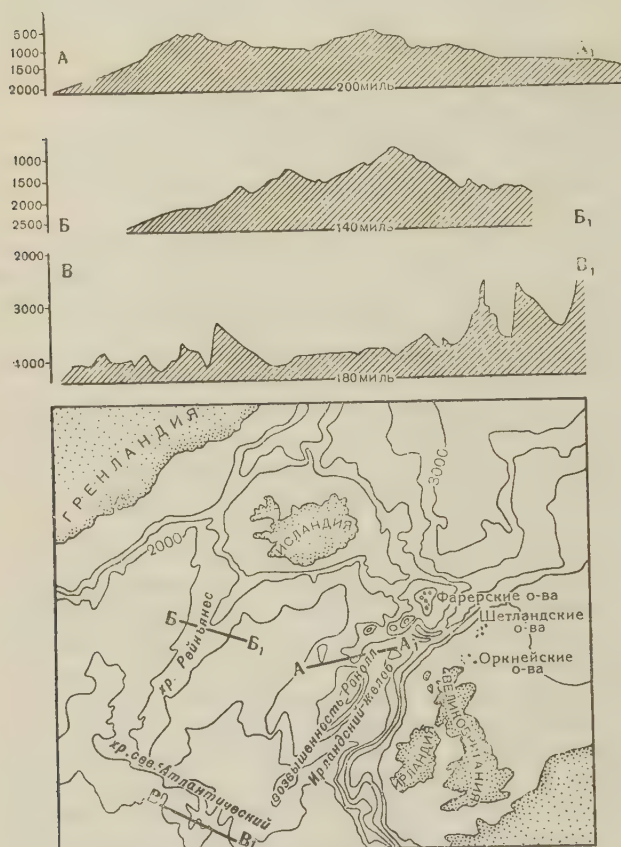


Рис. 1. Эхолотные профили через возвышенность Роколл, хр. Рейкьянес и Северо-Атлантический хребт и батиметрическая схема расположения крупных форм рельефа

Северной Атлантики ограниченное развитие⁽⁴⁾. В пользу последнего предположения говорят новейшие результаты сейсмических исследований, указывающие на то, что в строении дна восточной части Северной Атлантики имеется большее сходство с океаническими структурами, нежели с материковыми⁽⁵⁾. Гранитный слой почти повсеместно отсутствует, а мощные рыхлых осадочных и вулканогенных слоев, с относительно низкими сейсмическими скоростями невелики и колеблются от 1 до 2,8 км. При этом максимальные значения мощностей указанных пород характерны для района возвышенности Роколл. Детальный анализ стратиграфии докембрийских и нижнепалеозойских пород Шотландии привел Е. В. Павловскому к выводу о локальном проявлении каледонской складчатости на ее территории и о существовании к северо-западу от Шотландии каледонской платформы Эриа⁽⁶⁾. При этом им высказано мнение о существовании здесь древних глубинных разломов, направление которых обусловило простирающиеся складчатых структур, созданных каледонским орогенезом.

в пределах вершинной поверхности, могут быть отнесены к денудационным останцам, а долины с типичным V-образным профилем могут иметь эрозионное происхождение.

Таким образом, указанные морфологические особенности позволяют предполагать, что рельеф верхней части возвышенности Роколл длительное время развивался в субэрозионных условиях.

Заслуживает внимания тот факт, что простирающиеся возвышенности Роколл совпадают с направлением складчатости каледонских структур северо-западной Англии и Норвегии. Некоторые исследователи считали, что каледонская геосинклинальная область охватывала значительную пространства Северной Атлантики⁽³⁾. В противоположность этой точке зрения Н. С. Шатский указывал, что каледонская складчатость имеет в области современной

На основании данных по морфологии дна, а также с учетом результатов сейсмического зондирования и совпадения простирания возвышенности Роколл с ориентировкой структур северо-западной Англии формирование рельефа в этой части океана можно представить следующим образом. Развитие древних глубинных разломов обусловило возникновение отдельных блоков, имеющих северо-восточное простирание. Один из них, по-видимому, располагается на месте современной возвышенности Роколл. Последующие тектонические движения создали здесь обширную горную страну со сложным рельефом. В более поздние геологические эпохи происходило выравнивание рельефа. Третичное и четвертичное время характеризовалось проявлением в этой области активной тектонической деятельности, сопровождавшейся глубокими разломами, сбросами и усилением вулканизма. В это время появились, по-видимому, Фарерские острова, сложенные вулканическими породами, а также подводные вулканы, к которым, вероятно, относятся банки Роу, Роз-Мэри и др. О значительном развитии вулканизма свидетельствуют, в частности, и геофизические данные. В пределах возвышенности Роколл и в некоторых других районах восточной части Северной Атлантики под слоем верхностных отложений мощностью 400—500 м обнаружены породы, по характеру сейсмических скоростей соответствующие вулканогенному материалу⁽⁵⁾.

Одним из результатов дифференцированных движений явилось погружение под уровень океана обширного района в западу от Англии, включая возвышенность Роколл. Современный рельеф этого крупного поднятия, как уже отмечалось, характеризуется отсутствием резкого расчленения. Относительная выравненность подводного рельефа объясняется, по-видимому, длительным выравниванием в субэвральных условиях до погружения под уровень океана и дальнейшим сглаживанием процессами абразии и осадконакопления.

Большой интерес представляет сравнение эхолотных профилей через возвышенность Роколл, хр. Рейкьянес и северную часть Северо-Атлантического хребта. Рассмотрение профилей указывает на существенные различия в строении поверхности этих крупнейших форм рельефа северной части Атлантического океана (рис. 1, $A-A'$, $B-B'$, $B-B'$). Рельеф хр. Рейкьянес и Северо-Атлантического хребта имеет при этом более сложное строение, чем возвышенность Роколл. Эти хребты состоят из отдельных менее крупных хребтов и разделяющих их депрессий. Широкое распространение крутых уступов свидетельствует о наличии разломов и сбросов на склонах хребтов. В целом рельеф Северо-Атлантического хребта и хр. Рейкьянес имеет альпийский облик. Однако амплитуды высот положительных и отрицательных форм рельефа в пределах хр. Рейкьянес в несколько раз меньше, чем на Северо-Атлантическом хребте. По-видимому, хр. Рейкьянес нельзя рассматривать в структурном плане как прямое продолжение Северо-Атлантического хребта, тем более что их простирание в районе соединения весьма различно. Судя по характеру расчленения рельефа, хр. Рейкьянес может быть отнесен, по-видимому, к более древним образованиям, чем Северо-Атлантический подводный хребет.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
28 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Б. Удинцев, Тр. Инст. океанол., 5 (1951). ² M. N. Hill, Deep Sea Res., 3, № 3 (1956). ³ А. Д. Архангельский, ДАН, 19, № 8 (1938). ⁴ Н. С. Гатский, Тр. Первой геол.-раз. конфер., I, Геология, 1935. ⁵ T. F. Gaskell, M. N. Hill, J. G. Swallow, Philos. Trans. Roy. Soc. London, 251, № 988 (1958). Е. В. Павловский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1958).

И. Ф. ШАДРИН

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ И СКОРОСТИ
РАЗРЫВНЫХ ТЕЧЕНИЙ В ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЕ
БЕСПРИЛИВНЫХ МОРЕЙ

(Представлено академиком А. А. Григорьевым 2 IV 1959)

Разрывные течения являются одним из основных видов оттока скопившихся при волнении у берега нагонных вод. Такие течения обладают большими скоростями и расходом и играют большую роль не только в переносе водных масс, но и в движении наносов. Учет разрывных течений необходим при работах в береговой зоне, при строительстве гидротехнических сооружений и при плавании судов у берега.

Как известно из литературы (^{1, 6}), разрывное течение состоит из дна питающих ветвей и горла разрыва. В береговой зоне с неравномерной топографией дна разрывные течения образуются в основном в результате столкновения двух разнонаправленных потоков,двигающихся вдоль берега.

В настоящее время благодаря некоторому уточнению наших представлений о вдольбереговых течениях и разработке расчетных формул (^{2, 3}) представляется возможность подойти к расчету скорости разрывного течения и его местоположения.

По нашим представлениям, питающие ветви разрывного течения являются либо градиентными потоками, образующимися в результате неравномерного нагона вод вдоль берега, который обуславливается неравномерной топографией дна (³), либо, при косом подходе волн, — результатом сложения градиентных течений с энергетическими (^{2, 3}).

Скорость энергетического течения, как известно (²), рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{эн}} = \frac{a}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{4c \sin \alpha}{a}} - 1 \right],$$

где

$$a = \frac{2,61}{kT} \frac{mh \cos \alpha}{kT}; \quad c = \sqrt{g(H+h)}; \quad H = 1,28h;$$

градиентные течения можно рассчитывать (³) по уравнению:

$$V_{\text{гр}} = \sqrt{1,11 \frac{h}{T} \sqrt{gh} \left(1 - \frac{l_1}{l_2} \right)},$$

где h — высота забурунивающейся волны, H — глубина забурунивания, T — период волны, m — средний уклон дна на рассматриваемом участке, α — угол подхода волн к зоне бурунов, g — ускорение силы тяжести, k — коэффициент, зависящий от гидравлической шорховатости дна, l_1 и l_2 — расстояния от берега до зоны бурунов на краях рассматриваемого участка.

Направление градиентных и энергетических течений может быть одинаковым на данном участке, а на соседнем — быть противоположным. Это определяется не только углом подхода волн к берегу, но и топографией дна.

Неравномерность топографии дна на аккумулятивных берегах обычно обусловливается наличием аккумулятивных выступов и бухточек размыва в эрозивной зоне и извилистым очертанием в плане подводных валов. В наиболее общем случае схематически это показано на рис. 1. Таким образом, в каждом данном случае скорость вдольбереговых потоков питающих горло разрыва, будет определяться характером волнения, при подходе его к берегу и неравномерностью топографии дна на рассматриваемом участке. Так как направление энергетических течений и градиент скорости может совпадать и быть противоположным, то общая скорость вдольберегового потока на данном участке будет определяться суммой:

$$V_{\text{вд}} = V_{\text{эн}} \pm V_{\text{гр}} \quad (3)$$

Разрывное течение при разрыве направленных вдольбереговых потоков (как показывают наблюдения) образуется только в том случае, если величина скорости этих потоков имеет разный порядок, т. е. если скорости одного потока в несколько раз не превышают скорости другого.

При установившемся режиме, когда создан уже определенный волновой фронт у берега и всю циркуляцию водных масс в береговой зоне можно считать также установившейся, количество воды, которое подается питающими ветвями к горлу разрыва, должно быть равно количеству воды, котороеносится через горло разрыва. Вместе с тем, количество воды, подающееся питающими ветвями в единицу времени к горлу, должно быть равно количеству воды, которое подается волной в единицу времени к берегу при забулавании.

По теории одиночных волн, количество воды, подающееся волной в единицу времени (4), равно $\frac{Q}{T} = \frac{4H^2}{T} \sqrt{\frac{h}{3H}}$ на единицу длины гребня, для всего рассматриваемого участка от l_1 до l_3 (рис. 1) будет $\frac{Q}{T} L_0$. В горлом же разрыва в единицу времени выносится количество воды, определяемое как $V_p H S$, где H — глубина рассматриваемого места, V_p — скорость разрывного течения, S — ширина горла разрыва. Очевидно, что справедливо равенство:

$$\frac{Q}{T} L_0 = V_p S H. \quad (4)$$

Так как мы рассматривали установившийся режим, то количество движения, заключенное в питающих ветвях, должно быть равно количеству движения в горле разрыва:

$$\frac{Q}{T} L_1 \rho V'_{\text{вд}} + \frac{Q}{T} L_2 \rho V''_{\text{вд}} = V_p S H \rho,$$

где ρ — плотность воды.

Находя из (4) значение S , получаем:

$$V_p = \frac{V'_{\text{вд}} L_1 + V''_{\text{вд}} L_2}{L_0}, \quad (5)$$

где $V'_{\text{вд}}$ и $V''_{\text{вд}}$ определяются из уравнения (3).

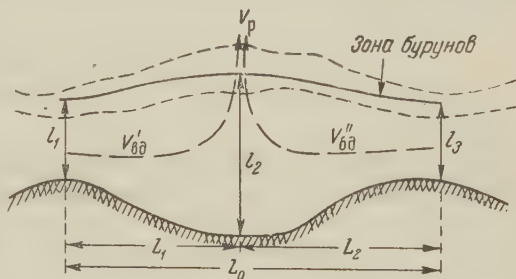


Рис. 1. Схема образования разрывных течений при неравномерной топографии дна мелководья

Местоположение горла разрыва определяется величинами скоростей течений в питающих потоках. При $V'_{вд} = V''_{вд}$ $L_1 = L_2$, при $L'_1 > L_2$ $L_1 > L_2$ (рис. 1), так что с допустимой точностью соблюдается соотношение:

$$\frac{V'_{вд}}{V''_{вд}} = \frac{L_1}{L_2}.$$

Заменяя L_1 через L_0 , получаем:

$$L_2 = L_0 \frac{V''_{вд}}{V'_{вд} + V''_{вд}}.$$

Наблюдения, проведенные в природных условиях на Анапской пересыпи в Черном море и на берегах Темрюкского залива Азовского моря в летние

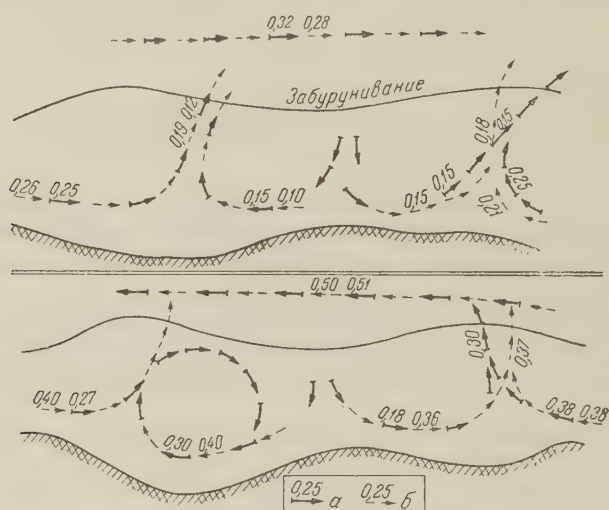


Рис. 2. Схема наблюдаемых (а) и расчетных (б) течений. Показаны скорости и направление

риоды 1957—1958 гг. (всего около 400 наблюдений), показали, что в среднем ошибка при расчетах по формуле (3) колеблется в пределах $\pm 20 \div 10$ и получается за счет нечеткой постановки задачи при выводе формул (1) и (2). Вполне вероятно, что точность формулы (5) находится в тех же пределах. Имеющиеся наблюдения (30 случаев) показывают, что порядок совпадения расчетов укладывается в указанные пределы.

Если имеется необходимость заранее определить скорости разрывных течений и их местоположение, то для этого достаточно знать прогноз параметров волн открытого моря, по которому можно рассчитать параметры волнения в зоне бурунов, необходимые для расчета скоростей вдольбереговых потоков (4). Ошибка, получаемая за счет неточности расчетных формул для определения параметров волн, составляет в среднем 15%. Тогда точность расчета скоростей в питающих ветвях будет определяться формулой

$$V_{вд} = [\bar{V}_{вд} \pm (0,20 \div 0,10) \bar{V}_{вд}] \pm 0,15 [\bar{V}_{вд} \pm (0,20 \div 0,10) \bar{V}_{вд}],$$

где $\bar{V}_{вд}$ — расчетная скорость течения.

Местоположение разрыва определяется с точностью, пределы которой
ясны из формулы:

$$L_2 = L_0 \frac{(V''_{вд} \pm \eta V''_{вд})}{(V'_{вд} \pm \eta V'_{вд}) + (V''_{вд} \pm \eta V''_{вд})},$$

η — погрешность в расчете скорости во вдольбереговых течениях, кото-
рая дает формула (7).

На рис. 2 представлены две схемы наблюденных и расчетных течений.
Наблюдения были проведены на берегах Темрюкского залива Азовского
моря.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
31 III 1959.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Ш и п а р д, Д. И н м е н, Сборн. Основы предсказания ветровых волн, зыби и прибо-
я, ИЛ, 1951. ² Д. П у т н а м, В. М у н к, М. Т р е й л о р, Сборн. Основы предсказания ветровых волн, зыби и прибо-
я, ИЛ, 1951. ³ И. Ф. Ш а д р и н, Тр. Института океанологии АН СССР, спец. выпуск, 1958, стр. 66. ⁴ В. М у н к, Сборн. Основы предсказания ветровых волн, зыби и прибо-
я, ИЛ, 1951. ⁵ Ф. Ш и п а р д, Геология моря, ИЛ, 1951.

И. Н. КРЫЛОВ

РИФЕЙСКИЕ СТРОМАТОЛИТЫ ОСТРОВА КИЛЬДИНА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 4 IV 1959)

В конце 1958 г. в Геологическом институте АН СССР были изучены образцы строматолитов, собранные Б. М. Келлером из рифейских отложений о. Кильдина (север Мурманской обл.). На п.-о. Среднем и о. Кильдине Б. М. Келлер и Б. С. Соколов выделяют кильдинскую серию, сложенную кварцевыми и глауконитовыми песчаниками с подчиненными пачками темных сланцев и прослоями синевато-серых доломитов. Венчается серия красными филлитами и алевролитами. Строматолиты образуют в пластах доломитов караваеподобные биогермы диаметром до 5 — 7 м и высотой до 2 м.

Столбчатые ветвящиеся строматолиты, широко распространенные в позднем докембрийских отложениях, не раз привлекали внимание исследователей. Г. Штейнманн⁽¹⁾ и Н. Н. Яковлев^(1, 9) описывали подобные образования как кораллы рода *Gymnosolen*. В. П. Маслов⁽⁵⁾, детально изучавший строматолиты этого типа, описал их как строматолиты формы *Collenia buriatica*. При этом он отмечал, что хотя *Collenia buriatica* и являются высокоорганизованными формами, они тесно связаны с другими столбчатыми ветвящимися строматолитами (например, с *Collenia baicalica* Maslov) и должны рассматриваться в общем филогенетическом ряду коллений. Выделять форму *Collenia buriatica* Maslov в особую группу, как это делает Е. М. Люткевич⁽³⁾, предложивший восстановить род *Gymnosolen*, вряд ли целесообразно, поскольку достаточного палеонтологического обоснования для такого выделения нет.

Строматолиты типа *Collenia buriatica* Maslov встречаются в миньярской свите Урала⁽⁶⁾, быстринской свите Тимана, досилурийских отложениях о. Кильдин⁽¹⁾, спарагмитовой формации Норвегии⁽⁷⁾, докембрийских отложениях Гренландии⁽¹⁰⁾, в позднем докембрийских и нижнепалеозойских отложениях Сибири⁽⁴⁾, в верхних горизонтах синийской системы Китая (известняки Телинь)⁽¹²⁾. Эти данные использовались некоторыми авторами для стратиграфических построений^(1, 8). Н. Н. Яковлев⁽¹⁾ отмечал, что для северо-западной и северной окраин Русской платформы слои со столбчатыми строматолитами играют роль маркирующих горизонтов на огромных площадях: «По-видимому, существовала особая провинция нижнесилурийского моря*, отличающаяся, между прочим, присутствием *Tubistromidae* (т. е. строматолитов типа *Collenia buriatica* Maslov — И. К.), протягивающаяся от Канина через Мурман к Порсангер-фиорду и далее в Северную Америку к области Великих озер». Более поздние находки подобных строматолитов в Гренландии, на Тимане и на западном склоне Урала подтверждают его вывод и позволяют еще больше расширить границы этой провинции.

Широкое пространственное распространение строматолитов типа *Collenia buriatica* Maslov и приуроченность их к определенным горизонтам заставляет внимательнее относиться к этим образованиям для более точного вы-

* Слой с *Gymnosolen* считались в то время ордовикскими, но в 1932 г. Хольтедаль⁽⁸⁾ убедительно доказал их докембрийский возраст.

знания их стратиграфического значения. К сожалению порода, слагающая строматолиты, как правило, сильно перекристаллизована, и клеточные микроструктуры обычно не сохраняются. Поэтому основное внимание приходится уделять форме строматолитовой постройки. Надо отметить, однако, что предшествующие исследователи изучали только шлифы и пришлифовки продольных и поперечных сечений строматолитов. Во всех этих случаях они имели дело со случайными срезами, а общая форма постройки представлялась неточно, схематично. Так, если столбик делится на несколько новых столбиков, расположенных в разных плоскостях, на любом срезе можно увидеть только дихотомическое раздвоение столбика, и при этом, естественно, получается неправильное представление о характере ветвления.

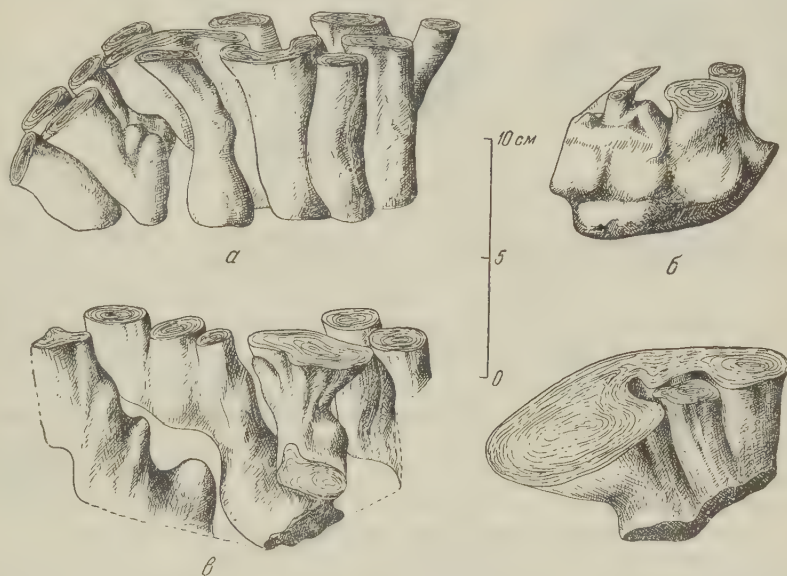


Рис. 1. Разновидности формы *Collenia buriatica* Maslov

Это заставило обратиться к методике изучения строматолитов с помощью большого количества параллельных распилов. При этом образец разрезается на пластинки толщиной в 5—7 мм, каждая поверхность распила зарисовывается, и по рисункам восстанавливается в виде объемной блок-диаграммы точная пространственная форма столбиков и их взаимное расположение во вмещающей породе. Как показал опыт, эта методика совершенно необходима при изучении сложно построенных столбчатых строматолитов.

Применение этой методики при изучении кильдинских строматолитов показало, что столбчатые постройки могут иметь довольно разнообразную форму (рис. 2), но все они характеризуются общими чертами в способе роста, типе напластования микрослоев, боковом ограничении от вмещающей породы и пр. Это позволяет считать их разновидностями одной формы, которую можно сравнивать с *Collenia buriatica* Maslov.

Ниже приводится описание кильдинских строматолитов.

Collenia buriatica Maslov

Рис. 1 и 2.

1922. *Gymnosolen* sp. Н. Н. Яковлев, Изв. Росс. АН, стр. 359.

1937. *Collenia buriatica*. В. П. Маслов, Проблемы палеонтологии, № 2—3, стр. 329, табл. 3, рис. 1, 2.

1939. *Collenia buriatica*. В. П. Маслов, Проблемы палеонтологии, № 5, стр. 297, табл. 1, рис. 1.

Столбчатые колониальные строматолиты, субцилиндрической формы, расположенные вертикально или наклонно в пласте и образованные наслаивающимися один над другим куполовидно изогнутыми микрослоями толщиной от долей до 1—2 мм. Толщина столбиков непостоянная и колеблется



Рис. 2. Строение столбиков формы *Collenia buriatica* Maslov. а — поперечный разрез столбика, б — продольный разрез

в пределах от 1—2 до 7—8 см, высота столбиков достигает нескольких десятков сантиметров. Поперечное сечение округлое или овальное, реже оно имеет форму многоугольника со скругленными углами. Слои, слагающие столбик, куполовидно изогнуты с соотношением высоты купола к диаметру от 1 : 3 (в широких столбиках) до 3 : 4 (в узких столбиках). Ограничение от вмещающей породы четкое: слои, приближаясь к боковой поверхности, утончаются и подгибаются вниз, облекая столбики тонкой пленочкой.

Рост столбика начинается с тонкой корочки, облекающей галечки, оолитовые стяжения или выступ породы на дне водоема.

Столбики делятся на два, три, реже на несколько новых столбиков обычно несколько меньшего диаметра, чем первоначальный. Ветвление соседних столбиков происходит обычно на разном уровне.

Столбики сложены зернистым доломитизированным известняком. Слоистость обуславливается чередованием прослоек более плотной, тонкозернистой (размер зерен 0,05—0,1 мм) карбонатной породы с прослойками более светлого, крупнокристаллического (размер зерен до 0,5 мм) доломита. В породе рассеяно углистое вещество, мелкие зерна кварца и окислов железа. Никаких клеточных микроструктур обнаружить не удалось.

Пространство между столбиками выполнено опесчаненным доломитом с включением галечек и стяжений, сложенных зернистым карбонатом и состоящих до 50—60% межстолбиковой породы. Терригенные частицы представлены кварцем (от 10 до 25%) в виде угловатых и грубоокатанных обломков размером от 0,05 до 0,9 мм и единичными зернами микроклина. В небольших количествах встречены глауконит, пирит, мусковит, окислы железа и распыленное углистое вещество. Карбонатный цемент слагает от 25 до 40% породы.

Произведенный в лаборатории Э. С. Залманзон карбонатный анализ трех образцов (раздельно для столбиков и межстолбиковой породы) дал следующие результаты (табл. 1).

Во всех этих анализах видно резкое преобладание терригенного материала (нерастворимый остаток) во вмещающей породе по сравнению со столбиками. Другие отличия незначительны.

Наличие тонкой пленочки, облекающей столбик, показывает, что столбики, очевидно, возвышались над дном водоема и не засыпались кластическим материалом. Ветвление соседних столбиков на разном уровне говорит, оче-

Таблица 1

№№ п.п.	Образец	Масса нераств. остатка	R ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	Сумма	CaCO ₃	MgCO ₃
			в процентах						
1	Столбик	10,57	2,28	43,68	3,61	38,32	98,46	78,06	7,55
	Вмещающая порода	20,11	2,44	38,88	3,24	34,40	99,07	69,48	6,77
2	Столбик	9,73	2,18	45,38	3,22	39,80	100,31	81,09	
	Вмещающая порода	19,42	2,51	40,23	2,65	35,10	99,91	71,89	5,54
3	Столбик	10,84	2,91	42,55	4,66	38,90	99,86	76,04	9,74
	Вмещающая порода	15,19	2,73	41,35	3,66	36,65	99,58	73,89	7,65

видно, о том, что ветвление не вызывалось непосредственно изменением условий в водоседе, а является характерным признаком для комплекса водорослей, образовавших строматолиты.

Изменчивость. Соседние строматолитовые постройки, как правило, имеют неодинаковую толщину и по-разному наклонены в пласте, сохраняя, однако, в целом форму ветвящегося субцилиндрического столбика.

Сравнение. От похожих в случайных продольных и поперечных срезах форм *Collenia baicalica* Maslov описываемая форма отличается субцилиндрическим характером построек, что хорошо видно при сравнении объемных изображений этих строматолитов. От формы *Gymnosolen ramsaji* Steinm. ⁽¹³⁾ описываемые строматолиты отличаются размерами и преобладанием в поперечных срезах округлых и овальных форм.

Местонахождение и возраст. Прослой доломитов в кильдинской серии (верхний рифей). Северо-восточное побережье о. Кильдина.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
3 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Виттенбург, Н. Н. Яковлев, Изв. Росс. АН, 1922, стр. 359.
² Н. Дингельштедт, Зап. Всесоюз. мин. общ., сер. 2, 64, в. 2 (1935). ³ Е. М. Люткиевич, Тр. ВНИГРИ, спец. сер., в. 4, 1953. ⁴ В. П. Маслов, Пробл. палеонтол., № 2—3, 329 (1937). ⁵ В. П. Маслов, Проблемы палеонтол., 5, 277 (1939).
⁶ В. П. Маслов, Пробл. палеонтол., 5, 297 (1939). ⁷ У. Хольтедаль, Геология Норвегии, 1, 1957, стр. 120. ⁸ С. М. Чихачев, ДАН, 90, № 2 (1953).
⁹ Н. Н. Яковлев, ДАН, 2, № 9, 589 (1934). ¹⁰ S. Eha, Medd. Gronland, 3, № 12 (1953). ¹¹ O. Holte dahl, Norsk. geol. tidsskr., 11, № 3—4, 241 (1932). ¹² C. S. Kao, Bull. Geol. Soc. China, 13, № 12 (1934). ¹³ G. Steinmann, Fennia, 31, № 4 (1911).

В. А. СЫСОЕВ

ЭКОЛОГИЯ ХИОЛИТОВ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенom 23 IV 1959)

До настоящего времени экология хиолитов не была изучена. Полевые наблюдения автора над нижнекембрийскими отложениями восточной части Сибирской платформы и сохранившимися в них фауной и флорой, монографическое изучение хиолитов и просмотр большого количества литературного материала по морфологии этих животных позволили автору сделать некоторые выводы относительно экологии хиолитов и среды их обитания.

Хиолиты в центральной и южной Якутии встречаются в нижнем кембрии в алданском ярусе в суннагинском, кенядинском и атдабанском горизонтах и в ленском ярусе, в синском и куторгиновом горизонтах.

Начало раннекембрийской эпохи на территории восточной части Сибирской платформы ознаменовалось наступлением эпиконтинентального моря. Оно было мелководным. На дне преобладали песчаные грунты, и соленость его вод была несколько повышенной. В течение юдомского времени происходило расширение бассейна и некоторое его углубление. В большей части его грунт стал илистым. Глубина позволяла развиваться синезеленым водорослям. Фауна чрезвычайно редкая (трилобиты).

В суннагинское время произошло небольшое обмеление. Увеличилась динамика вод. Имела место широкая связь с другими бассейнами. Грунт часто представлен раковинным детритусом. Фауна очень богата и разнообразна. В кенядинское и атдабанское время происходило некоторое углубление и повышение солености. В некоторые моменты происходили сильные движения воды. Грунт илистый. На нем обитала разнообразная фауна. Эпифитоновые водоросли и археоциаты строили биогермы.

В синское и куторгиновое время продолжалось углубление бассейна; водоросли исчезли. В южной своей части бассейн осолонился. В воде появилось много магниезиальных солей. Донные отложения на большей части акватория по своему гранулометрическому составу те же. В фауне преобладают брахиоподы и трилобиты.

В общих чертах раннекембрийское море описываемого района характеризуется в своем развитии постепенным углублением и некоторым увеличением солености, значительно более сильное в его южной части. Среди грунтов почти все время преобладает тонкий ил. В море обитали почти все группы организмов: хиолиты, археоциаты, трилобиты, брахиоподы, гастроподы, губки, черви, фораминиферы, водоросли.

Как можно заметить, в нижнекембрийских отложениях восточной части Сибирской платформы в ископаемом состоянии сохраняются в основном остатки бентонных животных. Пелагические же, ввиду специфических условий захоронения или других факторов, в осадках почти не представлены.

Хиолиты обитали в продолжение всего существования бассейна, кроме юдомского времени. Их остатки приурочены ко всем типам пород: известнякам, сланцам, песчаникам, доломитам. В последних они редки.

В нижнем кембрии указанного района автор выделил два типа захоронений хиолитов. Первый характеризуется небольшой окатанностью рако-

ин. Обычно сохраняется срединная часть; макушечная и устьевая обломаны. Перенос был небольшой — ввиду того что окатанность не сильная. Иногда перенос был более длительным, и в некоторых местонахождениях можно высказать, что он происходил из района, расположенного ближе к береговой зоне: раковина находится в тонком глинистом известняке, а жилая камера заполнена песчаным материалом. В случае отсутствия переноса из другой региональной области жилая камера заполнена окружающим материалом, т. е. в большинстве местонахождений глинистым известняком. Полость воздушных камер при сохранившихся перегородках в процессе диагенеза заполнялась кальцитом. В отдельных слоях в первом типе захоронений замечается ориентированность обломков или цельных раковин в одном определенном направлении. Кроме того, раковины отсортированы по своему весу и в меньшей степени — по размерам. Их крышечки редко находятся вместе с ними. В связи с сортировкой по размерам в некоторых слоях находятся раковины приблизительно одного возраста.

Типичным местом с таким захоронением является сун-нагинский горизонт в среднем течении р. Алдана, где раковины хиолитов являются пороодообразующими и встречаются вместе с обломками скелетов археоциат, раковин брахиопод и гастропод и панцирей трилобитов. Подобные захоронения образовывались на более мелких местах и при сильных движениях воды.

Во втором типе захоронений раковины хиолитов сохраняются полностью, часто вместе с ними находится и крышечка. В некоторых случаях раковина остается в осадке в прижизненном положении, на брюшной стороне. Отсутствует какая-либо ориентировка или сортировка по весу и размерам. В таких местонахождениях хиолиты встречаются группами, отдельные особи в которых имеют различный возраст. Видовой состав довольно однообразен. Так захоронялись хиолиты в условиях спокойной, может быть несколько более глубокой, воды, в немногие моменты отложения осадков кенядинского и атдабанского горизонтов, отдельных пачек синского и куторгинового горизонтов.

Оба типа захоронений в разрезе нижнекембрийских отложений, например в кенядинском и атдабанском горизонтах, по вертикали и горизонтали часто чередуются; это указывает на различный режим бассейна в разных его частях, что зависело, вероятно, от рельефа дна, а также от быстрого изменения режима бассейна во времени. Первый тип захоронений значительно преобладает.

Анализируя форму и строение раковины хиолитов, можно сделать вывод об образе жизни этих животных. Хиолитов в экологическом отношении можно разделить: 1) на планктон и бентос; 2) на изменявших образ жизни в онтогенезе и не менявших его.

Во время эмбрионального развития у большинства хиолитов имелась несколько вздутая конусовидная или шарообразная начальная камера либо трубчатая раковина с воздушными камерами. Особняком стоят представители сем. *Hyolithellidae*, по-видимому, обладавшие эмбриональной стадией, которая не отражалась в морфологии раковины. Большинство хиолитов в эмбриональном состоянии вело планктонный образ жизни. Об этом говорят отмеченные форма и строение раковины, и этим объясняется широкое горизонтальное распространение многих представителей надотряда: с помощью течений они могли мигрировать на большие расстояния. Отсюда вытекает их большое стратиграфическое значение.

Взрослые животные имели округлую в поперечном сечении длинную и узкую раковину или более короткую, широкую раковину с уплощенной брюшной стороной и с хорошо развитой губой устья. Первые формы, по-видимому, в большинстве вели планктонный образ жизни, вторые — бен-



Рис. 1. *Trapezovitus sinsoev*. Рес-таврация внешнего вида

тонный. Для многих хиолитов, промежуточных между этими двумя типами, пока невозможно установить их экологическую принадлежность.

У планктонных форм скульптура брюшной и спинной сторон обычно различается. У бентонных форм такие различия очень резки. Например *Trapezovitus sinscus* Syssoiev ⁽¹⁾ имеет спинную сторону, богато скульптурированную продольными и поперечными ребрами, а брюшная сторона (лежащая на дне) совершенно гладкая.

У бентонных форм перегородки во взрослом состоянии становятся вогнутыми, иногда с сосковидным углублением в их центральной части. Вероятно, это было связано с особенностями прикрепления задней части тела животного, в то время как передняя могла высовываться из раковины и втягиваться в нее. Планктонные формы, например *Quinquelithes pavonaceus* Syssoiev ⁽¹⁾, имеют плоские перегородки, и, по-видимому, их тело не обладало в такой степени способностью выдвигаться из раковины.

Камеры в макушечной части раковины были заполнены газом, благодаря чему животное могло парить в толще воды. Бентонные формы обладали полостью воздушных камер относительно меньшего объема, чем планктонные. Заполнена газом была также спинная полость. Хиолиты, имевшие большой объем ее, вели планктонный образ жизни. Примером может служить *Diplothea crassa* Matthew ⁽⁴⁾.

Бентонные формы обладали хорошо развитой губой на брюшной стороне раковины при ее устье, что позволяло животным на илистом дне выдвигаться из раковины и открывать крышечку. Губа препятствовала попаданию частиц грунта на тело животного и в жилую камеру. У планктонных форм губа отсутствует или имеет незначительные размеры.

Крышечка хиолитов была подвижной. Внутри ее у большинства форм располагались две группы мускульных отпечатков — спинная и брюшная. Дифференциация мускульных отпечатков говорит в пользу того, что один из краев крышечки (спинной или брюшной) открывался шире, чем противоположный. У представителей сем. *Hyolithellidae*, имевших крышечку с одной центральной группой отпечатков мускулов, в которой отдельные мускульные отпечатки расположены почти радиально-симметрично, оба края крышечки, по-видимому, открывались одинаково.

Для некоторых бентонных форм характерны описанные К. Стабблефилдом и О. Булманом ⁽⁵⁾ и немногими другими авторами устьевые придатки. По-видимому, они выполняли роль поддержек жабр или рук, а может быть и то и другое вместе. По бокам раковины хиолитов, в основании губы, у некоторых форм присутствуют вырезы. Иногда эти вырезы крупные и не закрывались крышечкой, так как у принадлежащих этим видам крышечек нет соответствующих выступов. При закрытой раковине по бокам губы оставались отверстия, в которые, вероятно, могли высовываться указанные выше органы дыхания и питания. У форм хиолитов с крышечкой, плотно закрывавшей устье, эти органы, по-видимому, обладали способностью втягиваться в жилую камеру, может быть помещаясь под выпуклым брюшным лимбом крышечки. Отчасти, вероятно, этой способностью обладали и хиолиты с глубокими вырезами в основании губы. Питались хиолиты пассивно.

Кроме свободнолежащих форм хиолитов, возможно, существовали и прикрепленные. Так, Ч. Уолкотт ⁽⁶⁾ описал несколько экземпляров *Hyolithellus flagellum* (Matthew), прикрепленных к створке брахиоподы.

Часть хиолитов в индивидуальном развитии изменяла образ жизни. Те формы, которые в эмбриональной стадии вели планктонный образ жизни, например *Lenevitus obscurus* (Holm) ⁽³⁾, во взрослом состоянии переходили к обитанию на дне.

У многих представителей хиолитов образ жизни в онтогенезе не изменялся. Некоторые виды рода *Diplothea*, например *D. crassa* Matthew ⁽⁴⁾, постоянно обитали в толще воды, а некоторые виды рода *Hyolithellus*, —

вероятно, постоянно на дне. Большинство видов хиолитов вело бентонный образ жизни.

В нижнем кембрии Сибирской платформы хиолиты встречаются обычно вместе с археоциатами, трилобитами, брахиоподами и колпачковидными и спирально свернутыми гастроподами. Чрезвычайно редко хиолитов находят вместе с водорослями. В биогермах они практически отсутствуют.

Бентонные формы хиолитов обитали в шельфовой зоне моря, преимущественно ее средней части, где движения воды создавали нормальную аэрацию, грунты были представлены мягкими илами, а глубины были не очень большие.

Отклонение солености от нормальной хиолиты переносили только до определенного небольшого предела, о чем свидетельствует их отсутствие в нижне- и верхнеюдомское время и в тумулдурское и унгелинское время в южной части нижнекембрийского бассейна (район среднего течения р. Алдан).

Не переносили хиолиты также и увеличения глубин, о чем говорят их очень редкие находки и бедный видовой состав в синском и куторгиновом горизонтах, во время отложения осадков которых существовал бассейн с повышенными глубинами: водоросли, являющиеся индикаторами глубин, в это время совершенно отсутствуют.

Подавляющее большинство хиолитов не могли переносить очень сильных движений воды, так как не обладали органами прикрепления или закоривания. В пользу этого говорит и обычно тонкая их раковина.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
14 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Сысоев, Основы палеонтологии. Моллюски—головonoгие. II. Приложение — кониконхии, М., 1958. ² F. S. C o b b o l d, Philosoph. Trans. Roy. Soc. London, ser. B, 223, 305 (1934). ³ G. H o l m, Sver. geol. Unders., sec. C, № 112 (1893). ⁴ G F. M a t t h e w, Am. J. Sci., 1, № 3 (1885). ⁵ C. J. S t u b b l e f i e l d, O. M. B. B u l m a n, Quart. J. Geol. Soc. London, 83, 96 (1927). ⁶ Ch. D. W a l c o t t, Smith. Misc. Coll., 67, № 2 (1917).

Л. Б. БЕРЛИН

ГИСТОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭПИДЕРМИСА ПОРОСЕНКА ПОСЛЕ ОБШИРНЫХ ОЖОГОВ III СТЕПЕНИ

(Представлено академиком Н. Н. Анчиковым 16 IV 1959)

Настоящее исследование посвящено изучению гистологических изменений эпидермиса при заживлении обширных ожогов III степени у поросят. Данные литературы по этому вопросу весьма отрывочны. Изучение заживления ожогов благодаря близости их клинической картины с ожогами у человека может помочь решению ряда практических вопросов. Полученные данные важно сопоставить с результатами исследования гистологических процессов при заживлении ожогов кожи человека и экспериментальных животных также и при механических повреждениях (¹⁻⁹) и выявить видовые особенности эпидермиса поросенка.

Материалом для исследования служили кусочки кожи поросят размером 2,5×0,5×0,5 см из краевой части ожоговой раны. Ожоги наносились на боковую поверхность тела пламенем от сгорания на коже хлопчатобумажной ткани, пропитанной бензином*. Перед ожогом поросенку вводили тиопентал из расчета 0,5 мл на 1 кг веса. Вслед за ожогом производили заражение обожженной поверхности путем инфильтрации суточной бульонной культурой гемолитического стрептококка *Streptococcus haemolyticus* штамм 434 (5 мл, двухмиллиардная взвесь) и суточной агаровой культурой золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus*, штамм 209 (5 мл, двухмиллиардная взвесь). При обширных размерах ожоговой раны (20×40 см, или 9—13% поверхности тела) исследование кусочков позволило судить об изменениях эпидермиса и эпителиальных придатков кожи только в краевых частях ожоговых ран. Материал взят во время биопсии или, реже, аутопсии от 24 поросят (всего 52 кусочка) в сроки от 0 час. до 53 суток. Фиксация 10% нейтральным формалином, центер-формолом, реже насыщенным раствором сулемы с добавлением ледяной уксусной кислоты и смесью Карнуа. Заливка в целлоидин-парафин и целлоидин. Серии срезов толщиной 7—10 микрон окрашивались гематоксилин-эозином, азур II-эозином, железным гематоксилином по Гейденгайну, ализариновым синим — анилиновым синим и оранжевым по Петерсену, орсеином, хромовым лаком галлоцианина по Эйнарссону и импрегнировались по Футу для выявления аргирофильных волокон.

Эпидермис тотчас после ожога сильно изменен. На значительном протяжении он отслоен от дермы, при этом базальная мембрана всегда остается связанной с соединительной тканью. В некоторых участках эпителий отслаивается целым пластом, и участки его, лежащие в межсосочковых промежутках, вынимаются как пальцы из перчатки. В других местах отслоение эпителия идет неравномерно — отдельные клетки базального слоя остаются связанными с базальной мембраной узкой полоской, иногда темнокрасящейся, вокруг которой благодаря приподниманию и отрыву соседних клеток образуются полости или пузыри. Последние в некоторых участках велики по размерам и нередко располагаются не только между отслоившимся пластом

* Эксперименты были поставлены В. М. Бурмистровым, В. Г. Слинко, Р. А. Стругач и К. И. Шумихиной.

эпителии и дермой, но и внутри самого эпидермиса, между его базальным и суббазальными слоями. Цитоплазма клеток эпителии делается равномерно базофильной, ядра — пикнотическими. Они иногда приобретают форму вакуолий, а около них появляются вакуоли. Пикноз ядер эпителиальных клеток распространяется и в его участки, расположенные в самых периферических частях ожоговой поверхности, где отслоения эпидермиса не происходит. Клетки и межклеточное вещество подлежащей соединительной ткани не изменены видимым образом. Поверхностно расположенные эпителиальные придатки кожи страдают наравне с эпидермисом, а лежащие в глубине дермы — не обнаруживают изменений.

Через несколько часов после ожога картина эпидермиса на протяжении полученных срезов становится еще более пестрой. В участке, обращенном к средним частям ожоговой раны, эпителий по-прежнему отслоен. К 5 час. пузыри под ним нередко заполняются кровью или фибринозным экссудатом с отдельными лейкоцитами. В противоположных частях среза, ближе к неизмененному эпидермису в окружности ожоговой раны, где, по-видимому, был ожог I степени, обнаруживаются ранние признаки регенерации. Они вводятся в этих участках к нарастанию базофильной цитоплазмы клеток 2—4 глубже лежащих слоев, особенно в межсосочковых промежутках, и появлению единичных митозов. То же самое наблюдается и в оставшихся жизнеспособными эпителиальных клетках придатков кожи, особенно наружных волосяных влагалищ, которые в участках ожога II и, тем более, III степени являются впоследствии, вероятно, единственным источником эпителизации.

Ко 2—3 дню появляются первые признаки продвижения эпителиальных пластов. Многослойные эпидермальные регенераты, образующиеся, в первую очередь, за счет размножения жизнеспособных эпителиальных элементов наружных волосяных влагалищ и выхода их на поверхность, продвигаются первоначально по старой соединительной ткани, сохранившей волнистый рельеф (рис. 1а). Такие регенераты, естественно, возникают в большом количестве точек ожоговой раны, а впоследствии они сливаются в единый эпидермальный покров, в образовании которого в краевых частях ожоговой раны принимают участие, кроме того, сохранившиеся клетки эпидермиса. Дерма, по которой начинается продвижение эпителии, покрыта старой базальной мембраной. Эпителизация начинается под отслоенным, но некоторое время сохраняющимся обожженным эпидермисом (рис. 1а и б). Неровный рельеф подстилки, по которой продвигаются регенераты, приводит к тому, что их эпителий имеет на своем протяжении неодинаковую толщину, зависящую от того, над сосочками или между ними находится данный участок эпителии. Наружная поверхность регенератов при этом остается ровной (рис. 1а). Иногда, особенно вблизи своего свободного края, регенерат над сосочками истончается до одного слоя сильно уплощенных клеток (рис. 1 б), а в некоторых случаях эпителий регенератов вообще обнаруживается на некотором протяжении дна ожоговой раны только в межсосочковых промежутках, ибо эпидермального материала не хватает, чтобы покрыть и выступающие наружу сосочки. Создается впечатление, что эпителий как бы растекается по более низким местам дна раны, оставляя на какое-то время сосочки в виде небольших оголенных островков.

В многослойных участках эпителии регенерата представлен несколькими слоями полиэдрических клеток глубокой зоны, имеющих базофильную цитоплазму, и рядом поверхностных слоев сильно уплощенных элементов без видимых в обычном световом микроскопе признаков ороговения. Однако, по последним данным, полученным с помощью электронной микроскопии⁽¹⁰⁾, ороговение многослойных эпителиев начинается с изменений цитоплазмы клеток глубоких слоев.

Одновременно с этим начинаются пролиферативные изменения в эпителии потовых желез, как в их секреторных отделах, так и в выводных протоках. Эпителиальные клетки последних, делясь митозами, постепенно продвига-

ются на поверхность, образуя эпидермальные регенераты. Последние нередко очень тонки и состоят из немногих слоев сильно уплощенных клеток (рис. 1 в). По сравнению с эпителием наружных волосяных влагалищ эпителий выводных протоков желез участвует в регенерации в значительно меньшей степени. Выстилка концевых отделов потовых желез делается неодинаковой в разных частях одного и того же клубочка. В одних местах секреторные клетки имеют оксифильную цитоплазму и темнокрасящиеся бесструктурные ядра; такие клетки, отрываясь от миоэпидермальных, слущиваются в просвет. В других участках, наоборот, цитоплазма секреторных клеток делается базофильной, в крупных ядрах хорошо заметны ядрышки и глыбки хроматина. Ко 2—3 дню в таких участках концевых отделов появляется большое количество митозов, принадлежащих как секреторным, так по-видимому, и миоэпидермальным клеткам.

С течением времени развиваются изменения в соединительной ткани. В области, расположенной ближе к середине ожоговой поверхности, она на значительную глубину некротизирована, а в краевых частях наряду с отдельными поверхностно лежащими погибшими участками остаются места, где клетки скоро выходят из дистрофического состояния при ожоге I и II степени. Малодифференцированные соединительнотканые элементы делаются митозами. За счет значительных экссудативных явлений в ткани появляется большое количество гематогенных клеток, которые наряду с местными элементами начинают образовывать грануляционную ткань. Старые коллагенные, эластические и аргирофильные структуры сильно раздвигаются отежной жидкостью, а впоследствии — участками молодой соединительной ткани. Гибель старого межклеточного вещества наблюдается лишь в участках, расположенных очень поверхностно, и в частях, лежащих ближе к середине ожоговой раны. Постепенно под регенератом, покрывающим к 7 дню непрерывным пластом всю краевую зону ожоговой раны, появляется довольно толстый слой грануляционной ткани, в которой со временем фибробласты принимают параллельное поверхности кожи расположение. Одновременно с этим в глубоких частях дермы и особенно в подкожной клетчатке тоже идет усиленное развитие грануляционной ткани, главным образом за счет малодифференцированных элементов жировой ткани, которая постепенно заменяется молодой соединительной тканью. В грануляционной ткани появляется большое количество широких тонкостенных кровеносных сосудов, эндотелий которых делится митозами.

К 2—3 неделям после ожога рана на значительном протяжении, как правило, полностью эпителизирована. Эпидермальный регенерат представлен многими слоями клеток. Он состоит из глубокой зоны, включающей призматические клетки базального и полиэдрические супрабазальных слоев средней зоны, представленной постепенно уплощающимися клетками, и поверхностной, элементы которой лишены ядер и ороговели. Клетки глубокой зоны имеют базофильную цитоплазму и делятся митозами (рис. 2). Межклеточные промежутки, как это нередко бывает в регенерирующем эпидермисе^(11, 12), расширены, а цитоплазменные мостики, особенно в средней зоне удлинены (рис. 2). На поверхности регенерата могут быть видны остатки струпа (рис. 3). Одновременно с плоскостным ростом эпидермис образует погружные⁽¹⁴⁾ разрастания в грануляционную ткань, нередко многочисленные и массивные (рис. 3). Дифференцировка этих разрастаний происходит в соответствии с вертикальной анизоморфностью многослойных пластов на границе с соединительной тканью находятся малодифференцированные делящиеся митозами и имеющие базофильную цитоплазму элементы, а в центральных частях — более дифференцированные клетки, цитоплазма которых оксифильна и нередко вакуолизирована (рис. 4). Среди этих элементов заметны амитозы. Возможно, что гибель этих клеток, лишенных контакта с внешней средой, не уплощающихся и не ороговевающих, происходит иными, чем в эпидермисе, путями, одним из которых и является вакуольная дистрофия.

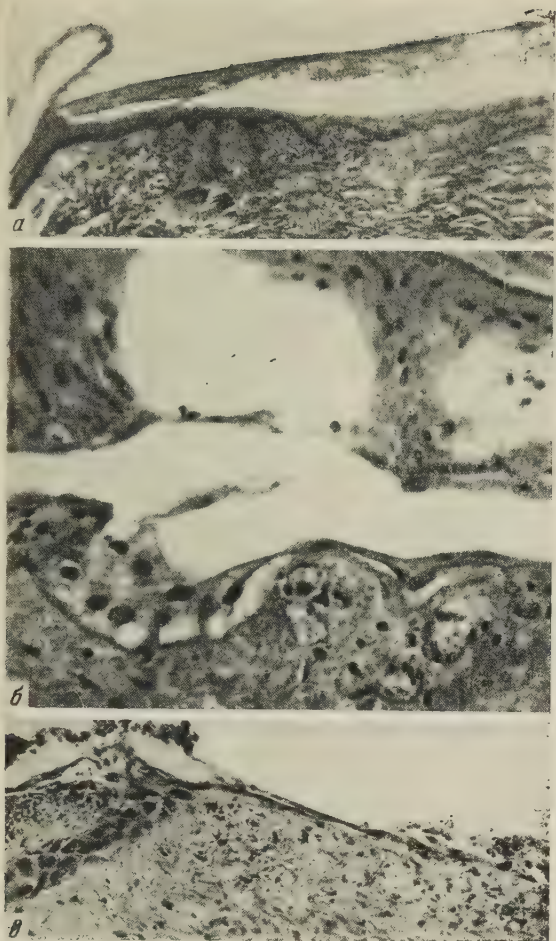


Рис. 1. Эпидермальные регенераты. *а* — 3 суток; Карнуа, гематоксилин-эозин; ок. 7, об. 8×; *б* — 3 суток; центер-формол, гематоксилин-эозин; ок. 10, об. 40×; *в* — 7 суток; центер-формол, гематоксилин-эозин; ок. 7, об. 8×

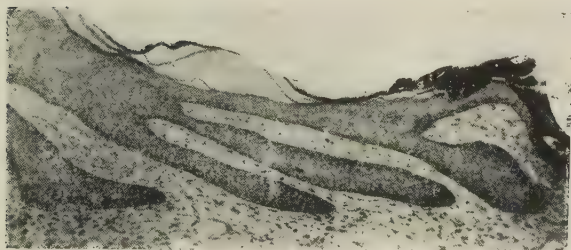


Рис. 3. Погружные разрастания эпителия регенерата. 25 суток. Формалин, азури-эозин. Ок. 7, об. 8×

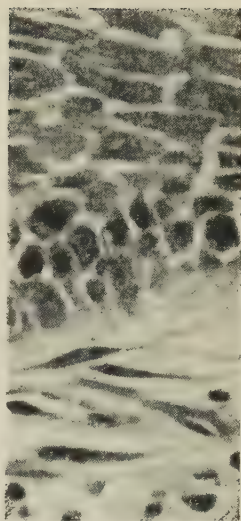


Рис. 2. Участок эпидермального регенерата. 21 сутки, центер-формол, гематоксилин-эозин. Ок. 7, об. им. 100×

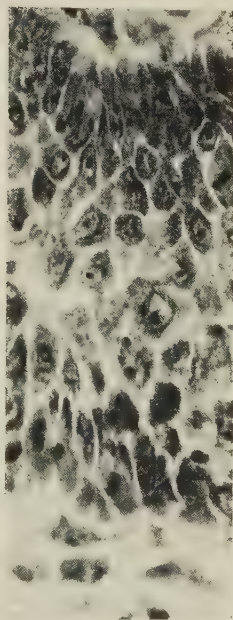


Рис. 4. Участок погружного разрастания эпителия. 21 сутки. Центер-формол, гематоксилин-эозин. Ок. 5, об. им. 100×

В краевом участке ожога, полностью покрытом эпителием, волосы всегда отсутствуют. Это становится понятным, если учесть, что все их жизнеспособные элементы послужили для образования регенератов, а ороговевшие были ликвидированы их организмом. Новообразования волос в пределах проследенных сроков наблюдать не удалось.

В наиболее поздние из проследенных сроков еще имелась не покрытая эпидермисом раневая поверхность. Края раны были покрыты сильно уплотненным эпителием, встречавшим на своем пути, вероятно, препятствие в виде соединительной ткани в области дна раны, сделавшейся рубцовой и поэтому не способствовавшей активной эпителизации. На этом основании можно думать, что для скорого заживления таких обширных ран требуется пересадка кожи.

Сопоставляя изменения эпидермиса при заживлении больших ожогов III степени у поросят с репаративной регенерацией эпидермиса при механических повреждениях кожи у экспериментальных животных (⁵, ⁷, ¹¹, ¹²) и человека (⁶, ¹³), можно наряду со сходством выявить ряд особенностей. Они зависят, главным образом, от обширности повреждения, неодинаковой его силы в краевых и центральных частях ожога, длительного присутствия в ране омертвевших тканей и, весьма вероятно, инфицирования раны. Эти особенности сводятся к доминирующей роли эпителия придатков кожи в формировании нового эпидермального покрова, что ведет к образованию регенератов во многих точках; эпителизации волнистой поверхности старой дермы, что первоначально приводит к «растеканию» эпителия между сосочками и лишь впоследствии к формированию единого эпителиального пласта, а также образованию мощных разрастаний эпителия регенерата. Последний не оказывается в конечном счете способным, по крайней мере в течение долгого времени, эпителизировать рану на всем протяжении из-за выраженных процессов рубцевания в ее средних частях, где ожог был особенно глубоким.

Военно-медицинская академия
им. С. М. Кирова

Поступило
14 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. К. Хмельницкий, О патолого-анатомических изменениях, наблюдаемых при обширных термических ожогах, Диссертация, Л., 1951. ² Ph. V. Price, D. E. Call et al., Surgery 36, 3 (1954). ³ G. J. Conner, S. C. Harwey, Ann. Surg., 120, 9 (1944). ⁴ К. К. Зайцева, Тез. докл. научн. конфер. 27—29 марта 1957 г., Л., 1957. ⁵ А. А. Браун, ДАН, 60, № 7 (1948). ⁶ Н. А. Шевченко, ДАН, 36, № 6 (1949). ⁷ Н. Н. Аничков, К. Г. Волкова, В. Г. Гаршин, Морфология заживления ран, 1951. ⁸ Л. Б. Берлин, ДАН, 115, № 4 (1957). ⁹ A. R. Moritz, Am. J. Pathol., 23, 6 (1947). ¹⁰ E. Horstmann, A. Knorr, Zs. Zellforsch., 47 (1958). ¹¹ Л. Б. Берлин, ДАН, 84, № 4 (1952). ¹² Л. Б. Берлин, ДАН, 112, № 2 (1957). ¹³ Л. Б. Берлин, ДАН, 122, № 2 (1958). ¹⁴ В. Г. Иаршин, Воспалительные разрастания эпителия, их биологическое значение и отношение к проблеме рака, 1939.

А. Ф. ГУНЬКО

О ВОЗМОЖНОМ СПОСОБЕ УПРАВЛЕНИЯ КОРМОВОЙ БАЗОЙ РЫБ В ТАГАНРОГСКОМ ЗАЛИВЕ АЗОВСКОГО МОРЯ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 18 IV 1959)

В результате гидростроительства на реках появилась возможность в определенных границах управлять режимом реки и таким путем влиять на уровень биологических процессов и в самой реке, и в связанных с ней водоемах. Задача сводится к тому, чтобы выяснить, а затем поддерживать гидрологический режим реки, коррелирующий с высокой продуктивностью водоемов ее системы.

В Таганрогском заливе Азовского моря, как показало наше специальное исследование существует прямая связь между величиной зоопланктона в апреле и режимом поступления в залив пресных вод Дона в течение предшествующих 6 мес. Влияние всех других факторов на развитие зоопланктона в это время имеет подчиненное значение.

Изменение зоопланктона в заливе за последние 12 лет показано в табл. 1. При естественном режиме реки (до 1952 г.)— 2 года (1947 и 1951 гг.) были богаты животным планктоном, а 3 года (1938, 1948 и 1950 гг.) бедны им. Период после зарегулирования реки разделился на две части: в первые 3 года (1952, 1953 и 1954 гг.) зоопланктона в заливе было мало, порядка 100 мг/м³, а в последующие 4 года животного планктона было много, именно 300—500 мг/м³.

Таблица 1

Количество зоопланктона в апреле в Таганрогском заливе ⁽²⁾ (в мг/м³) и сток Дона (в км³) в течение предшествующих 6 мес.

	1938 г.	1947 г.	1948 г.	1950 г.	1951 г.	1952 г.	1953 г.	1954 г.	1955 г.	1956 г.	1957 г.	1958 г.
Зоопланктон	175	411	180	182	596	109	129	99	534	306	386	290
Сток	4,6	8,1	7,7	3,4	6,7	3,5	5,4	12,6	6,1	11	12,6	11,9

Режим поступления речных вод в залив нами рассчитывается только для 6 мес., предшествующих апрелю, т. е. с октября по март включительно, так как на апрельском уровне развития зоопланктона в заливе непосредственно может сказываться не годовой сток Дона в целом, а только часть его, приходящаяся на время с низким уровнем биологических процессов.

Из сопоставления сведений по зоопланктону и по величине 6-месячного жидкого стока Дона (табл. 1) выясняется зависимость, согласно которой сток реки выше 6 км³ сопровождался высоким количеством зоопланктона в заливе. Но отсутствие параллелизма между колебаниями стока реки и биомассы зоопланктона, а также особенности 1954 г., когда сток в 12 км³ не привел к увеличению зоопланктона, заставляют допустить, что дело здесь не только в итоговой величине стока, но и в режиме его в течение

мес. В результате всестороннего анализа стока Дона выяснилось, что количество зоопланктона в апреле хорошо увязывается в определенных границах со временем поступления пресных вод в залив.

Таблица 2

Сток Дона в процентах к общему 6-месячному объему

	1938 г.	1947 г.	1948 г.	1950 г.	1951 г.	1952 г.	1953 г.	1954 г.	1955 г.	1956 г.	1957 г.	1958 г.
1-я половина периода	42	41	34	44	35	49	51	47	32	34	44	40
2-я половина периода	58	79	68	56	65	51	49	53	68	66	56	60

Как следует из табл. 2, для лет с высоким развитием зоопланктона (1947, 1951, 1955—1958 гг.) характерно поступление большей части водной массы реки (приблизительно $\frac{2}{3}$) во второй половине 6-месячного периода, т. е. непосредственно перед апрельским развитием зоопланктона. В годы слабого развития апрельского зоопланктона количество поступившей в залив воды в первой и второй половинах периода в общем одинаково. В среднем в годы, богатые апрельским зоопланктоном, в залив в январе, феврале и марте поступало при естественном режиме Дона (до 1952 г.) 57%, а после зарегулирования 63% 6-месячного стока реки.

Таким образом, основным условием, которое обеспечивает высокий уровень развития зоопланктона, являющегося важнейшим кормом почти всех рыб в заливе, следует считать определенный объем речного стока и режим его поступления в залив. Для получения высокой биомассы зоопланктона в апреле необходимо в течение 6 мес., предшествующих весеннему развитию животного планктона (октябрь—март), обеспечить поступление в нижний бьеф водохранилища 6—9 км³ воды — таким образом, чтобы 65—70% этого количества приходилось на последние 3 мес. Для Цимлянского водохранилища названные цифры не являются высокими, и вопрос о создании нужного режима стока надо поставить в повестку дня.

Таблица 3

Увеличение (+) или уменьшение (—) стока Дона (в км³) в сравнении с предыдущим месяцем 6-месячного периода

Мес.	Годы, богатые апрельским зоопланктоном						Годы, бедные апрельским зоопланктоном					
	1946 г.	1950 г.	1954 г.	1955 г.	1956 г.	1957 г.	1937 г.	1947 г.	1949 г.	1951 г.	1952 г.	1953 г.
XI	+0,12	+0,09	+0,04	—0,23	—0,17	—0,02	+0,02	+0,12	+0,06	+0,02	+0,14	+0,01
XII	—0,40	—0,05	—0,16	—0,39	—0,27	—0,82	—0,82	+0,34	—0,03	+0,03	—0,50	—0,06

Мес.	1947 г.	1951 г.	1955 г.	1956 г.	1957 г.	1958 г.	1938 г.	1948 г.	1950 г.	1952 г.	1953 г.	1954 г.
I	+0,03	—0,02	+0,45	+1,03	+0,24	—0,15	—0,15	+0,25	—0,19	—0,06	+0,12	+0,35
II	—0,03	—0,10	+0,73	+0,64	+0,21	+2,08	+2,18	+0,84	+0,03	—0,11	—0,17	—0,18
III	+0,20	+3,34	—0,32	+0,12	+0,84	+0,25	+0,25	—0,09	+0,92	+0,36	+0,71	+0,11

Детальное изучение режима речного стока в залив (табл. 3) показало, что повышение стока во второй половине периода, сопровождающееся высоким количеством зоопланктона в апреле, совершалось двумя путями — или постоянным увеличением месячного стока с января по март включительно (1955—1958 гг.), или сохранением объема стока в январе и феврале и резким увеличением стока в марте до 3—5 км³ (типа паводка). Это обстоя-

тельство облегчает возможность составить наиболее рациональный водный баланс Цимлянского водохранилища, учитывая наряду с другими отраслями и интересы рыбного хозяйства.

Сущность выясненной зависимости режима поступления пресных вод и биологии залива не является неожиданностью, потому что роль стока реки в водном балансе залива исключительно велика (годовой речной сток равен объему залива). С речными водами в залив вносятся биогенные элементы в форме растворенных солей, легко вовлекаемые в круговорот органического вещества (1-3).

Азовский научно-исследовательский
институт рыбного хозяйства
г. Ростов-на-Дону

Поступило
17 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- А. Ф. Карпевич, Природа, 1, 26 (1958); ² В. А. Окунь, Тр. АЗЧЕРНИРС 12, 1940. ³ М. В. Федосов, Тр. ВНИРО, 31, 1955.

В. И. УШАКОВА

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНА В₁₂ МЕЖДУ БАКТЕРИАЛЬНЫМИ
КЛЕТКАМИ И СРЕДОЙ В СВЯЗИ СО СПОРООБРАЗОВАНИЕМ
В КУЛЬТУРЕ *VACILLUS MEGATHERIUM***

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 18. IV 1959)

Оценивая продуктивность бактериальных клеток в отношении синтеза витамина В₁₂, необходимо учитывать закономерности распределения витамина между бактериальными клетками и средой в связи с ее кислотностью, а также спорообразованием.

Как уже сообщалось⁽¹⁾, при изучении способности *Vac. megatherium* к синтезу витамина В₁₂ нами было обнаружено, что при подкислении среды до pH 4,5—4,7 наблюдалось явление выхода большей части витамина В₁₂ из клеток в среду, хотя при этом лизиса культуры не происходило. Вместе с тем при наступлении полного лизиса культуры, связанного со спорованием клеток *Vac. megatherium*, не происходило сколько-нибудь заметного выделения витамина из клеток в среду. Весь или почти весь витамин В₁₂, синтезированный клетками, сохранялся в спорах, и споры были более богаты витамином, чем вегетативные клетки.

В настоящей работе было продолжено изучение образования витамина В₁₂ культурой *Vac. megatherium* и его распределения между бактериальными клетками и средой в связи со спорообразованием. При этом особое внимание было обращено на подбор сред, обеспечивающих массовое спорообразование у *Vac. megatherium*.

Методика исследования указана в предыдущей статье⁽¹⁾.

Изучаемая культура осуществляла синтез витамина В₁₂ на средах с пептоном (0,7%) или гидролизатом казеина (2%) в качестве единственного источника углерода и азота. Однако среды с пептоном или гидролизатом казеина не обеспечивали повышенного синтеза витамина В₁₂ культурой *Vac. megatherium*, хотя на среде с гидролизатом казеина была образована значительная биомасса. Кроме того, на этих средах у изучаемой культуры не наблюдалось спорообразования.

Добавление 2% глюкозы к среде с пептоном в качестве единственного источника углерода привело к значительному увеличению количества витамина В₁₂, приходящегося на 1 г клеток (с 2 до 15 γ). Подобное стимулирующее влияние глюкозы на синтез витамина В₁₂ наблюдалось также при внесении 0,5% глюкозы в среду с гидролизатом казеина в качестве единственного источника углерода. В этом случае количество витамина, приходящееся на 1 г клеток, было увеличено с 8 до 15 γ.

Добавление глюкозы к первоначальной среде с пептоном приводит к тому, что уже в 48-часовой культуре появляются единичные споры. Однако массового спорования на среде этого состава не наблюдалось в течение 6 суток. Добавление глюкозы к первоначальной среде с гидролизатом казеина вовсе не приводило к появлению спорообразования у *Vac. megatherium*.

Полученные нами данные по образованию витамина В₁₂ на средах с пептоном или гидролизатом казеина в качестве единственного источника углерода и азота, а также при внесении глюкозы представлены в табл. 1. Начальное pH ~ 7,0.

Результаты дальнейших исследований показали, что средой сложного состава, обеспечивающей наиболее высокие выходы витамина B_{12} , а также высокую продуктивность бактериальных клеток в отношении витаминного образования, была среда с бульоном Хотингера, в который было добавлено

Таблица 1

Среда	Время, час.	рН	Убыль азота, мг/100 мл	Потребл. сахар	Биомасса	B_{12} , γ		Споры
				г/100 мл		в клетках, в 100 мл. среды	в 1 г клеток	
О.ф.* + пептон 0,7%	48	8,04		—	0,06	0,15	2,20	Нет
О.ф. + гидролизат казеина 2%	24	8,70	165,0	—	0,436	3,9	8,95	Нет
	72	>9,0	188,8	—	0,378	3,2	8,46	Нет
О.ф. + пептон 0,7% + глюкоза 2%	24	6,03		1,48	0,392	6,1	15,56	Нет
	48	6,19		1,67	0,376	6,2	16,50	Единиц
О.ф. + гидролизат казеина 2% + глюкоза 0,5%	24	8,53	161,3	0,48	0,474	7,3	15,40	Нет
	72	>9,0	189,4	0,48	0,426	6,0	14,08	Нет

* Это основной фон состава: K_2HPO_4 0,05%, Na_2SO_4 0,2%, KCl 0,08%, $MgSO_4$ 50 мг/л, $CaCl_2$ 20 мг/л, $MnCl_2$ 15 мг/л, $FeCl_3$ 5 мг/л, $ZnCl_2$ 5 мг/л, $CoCl_2$ 10 мг/л.

пептона 0,7% K_2HPO_4 0,05%, Na_2SO_4 0,2%, KCl 0,08%, Mg , Ca , Mn , Fe , Zn и Co в виде хлоридов 50; 20; 15; 5; 5 и 10 мг/л, соответственно. Результаты представлены в табл. 2. Начальное рН 7,0.

Таблица 2

Время, час.	рН	Биомасса, г/100 мл	B_{12} , γ		Споры
			в клетках, в 100 мл. среды	в 1 г клеток	
24	8,98	0,420	8,4	20,00	Нет
48	>9,0	0,394	7,9	20,05	Нет

На среде этого состава на 1 г клеток *Bac. megatherium* приходится 20 γ витамина B_{12} . Заметим, что в работе Гарибальди с сотр. (2), которые предложили промышленный способ получения витамина B_{12} с помощью *Bac. megatherium* и работали на других средах, чем мы, авторы получали около 15 γ витамина на 1 г клеток. Можно думать, что выход витамина B_{12} в количестве 20 γ на 1 г клеток, полученный нами на среде с бульоном Хотингера, является неплохим выходом для таких продуцентов витамина, как *Bac. megatherium*.

Однако, несмотря на полученное благоприятное влияние бульона Хотингера на синтез витамина B_{12} , в дальнейшей работе пришлось отказаться от этой среды в связи с тем, что на ней, по-первых, полностью отсутствовало спорообразование у изучаемой культуры в течение 6 суток, и, во-вторых, сложность и неопределенность состава бульона мешали выяснению того, какие компоненты бульона благоприятно влияют на синтез молекулы витамина B_{12} .

В дальнейших опытах при работе на простых синтетических средах в качестве основного фона была взята среда следующего состава: $(NH_4)_2HPO_4$ 0,4%, Na_2SO_4 0,2%, KCl 0,08%, Mg , Ca , Mn , Fe , Zn и Co в виде хлоридов 50; 20, 15; 5; 5 и 10 мг/л, соответственно.

В табл. 3 представлены результаты изучения синтеза витамина B_{12} культурой *B. megatherium* на среде основного фона с солями молочной, янтарной или яблочной кислот в качестве единственного источника углерода. Кислоты, каждая в отдельности, вносились в среду в количестве 1% в виде натриевых солей.

Таблица 3

Источник углерода	Время, час	pH		Биомасса, г/100 мл	В ₁₂ , γ		Споры
		нач.	кон.		в клетках, содерж. в 100 мл среды	в 1 г клеток	
Молочная кислота (натриевая соль)	48	6,85	8,60	0,164	1,5	9,15	Нет
Янтарная кислота (натриевая соль)	24	7,35	8,27	0,078	0,66	8,46	Нет
Яблочная кислота (натриевая соль)	24	7,09	8,77	0,134	1,9	14,18	Нет

Как видно из результатов табл. 3, *Vac. megatherium* строит сложный комплекс молекулы витамина В₁₂, используя в качестве единственного источника углерода не только глюкозу, как это отмечалось раньше [1], но и соли молочной, янтарной или яблочной кислот. Однако если на синтетической среде с глюкозой в качестве единственного источника углерода развитие и образование витамина В₁₂ быстро прекращалось из-за сильного подкисления среды и не было спорообразования, то при использовании солей органических кислот в качестве единственного источника углерода развитие и образование витамина быстро прекращается из-за сильного подщелачивания среды, при этом также нет спорообразования. Кроме того, как и на среде с глюкозой, на средах с солями органических кислот на 1 г клеток приходится значительно меньше витамина В₁₂, чем, например, на среде с бульоном Хотингера.

Только при использовании синтетических сред с источниками углерода в виде определенных комбинаций глюкозы с натриевыми солями уксусной, молочной, пировиноградной, янтарной, яблочной или аспарагиновой кислот в результате одновременного потребления глюкозы и соли органической кислоты при развитии *V. megatherium* удерживался благоприятный уровень pH. Это позволило, в свою очередь, получить высокие выходы биомассы, а вместе с тем и витамина В₁₂, причем на комбинациях глюкозы с солями аспарагиновой и особенно янтарной или яблочной кислот были получены такие же, а иногда и большие выходы и продуктивность клеток, как и на сложной среде с бульоном Хотингера, что, по-видимому, объясняется стимулирующим влиянием солей этих кислот на синтез витамина В₁₂. В табл. 4 представлены данные сравнительного изучения синтеза витамина В₁₂ культурой *Vac. megatherium* на среде основного фона с 2% глюкозы при добавлении той или иной органической кислоты в количестве 0,4—0,5% в виде натриевой соли.

Из результатов опыта видно также, что на всех средах, на которых при развитии *Vac. megatherium* не происходит резкого подкисления или подщелачивания среды, созданы условия для массового спорообразования. Это заставляет предполагать, что значения pH, близкие к нейтральным, вообще являются одним из необходимых условий для начала спорообразования у изучаемой культуры. Что касается содержания витамина В₁₂ в спорах, то на 1 г спор приходится гораздо больше витамина, чем на 1 г вегетативных клеток.

При увеличении начальной концентрации глюкозы до 4% и внесении ее в среду основного фона в виде комбинаций с 1% молочной или янтарной кислотой в виде натриевых солей не наблюдалось увеличения ни общего выхода витамина, ни продуктивности клеток, хотя в некоторых случаях накапливалась несколько большая биомасса. Кроме того, на этих средах не происходило спорования клеток, хотя в некоторых повторностях встречались единичные споры. Результаты даны в табл. 5.

Таблица 4

Среда	Время, час,	рН	Потребл. сахар	Био- масса	В ₁₂ , γ		Споры, лизис
			г/100 мл		в клетках, содерж. в 100 мл среды	в 1 г клеток	
О.ф. + глюкоза 2% + натрий уксуснокислый 0,5% (рН 7,00)	24	6,08	1,60	0,324	3,5	10,80	Нет
	48	7,45	1,65	0,276	4,7	17,03	Споры, лизис
О.ф. + глюкоза 2% + молочная кисл. 0,5%* (рН 6,70)	48	7,00	1,49	0,440	6,2	14,09	Нет
	72	7,33	1,86	0,258	6,2	24,03	Споры, лизис
О.ф. + глюкоза 2% + пировиногр. кисл. 0,5%* (рН 6,80)	48	6,48	1,80	0,506	6,6	13,04	Нет
	144	7,19	1,90	0,245	6,4	26,12	Споры, лизис
О.ф. + глюкоза 2% + янтарная кисл.* (рН 6,97)	44	7,90	1,69	0,440	9,2	20,90	Массовое спорообразование, лизиса нет
	72	8,91	1,92	0,228	8,6	37,71	Споры, лизис
О.ф. + глюкоза 2% + яблочная кисл. 0,5%* (рН 7,09)	48	8,08	1,56	0,468	9,1	19,44	Массовое спорообразование, лизиса нет
	96	9,0	1,71	0,258	8,7	33,72	Споры, лизис
О.ф. + глюкоза 2% + аспарагиновая кислота* 0,4% (рН 6,57)	48	7,75	1,85	0,432	7,9	18,28	Спорование лизиса нет
	72	8,15	1,99	0,298	8,8	29,53	Споры, лизис

* Натриевая соль.

Таблица 5

Среда	Время, час.	рН	Потребл. сахар	Био- масса	В ₁₂ , γ		Споры
			г/100 мл		в клетках, содерж. в 100 мл среды	в 1 г клеток	
О. ф. + глюкоза 4% + молочная кисл. 1%* (рН 6,45)	48	6,14	2,30	0,574	4,6	8,01	Нет
	96	7,66	3,40	0,692	7,1	10,26	Нет
О. ф. + глюкоза 4% + янтарная кисл. 1%* (рН 7,00)	48	6,78	2,61	0,580	4,7	8,10	Нет
	96	8,68	3,41	0,520	9,1	17,50	Нет

* Натриевая соль.

Из проведенной работы можно сделать следующие выводы.

Нормальный цикл развития *Vac. megatherium*, заканчивающийся образованием спор, имеет место при значении рН, близких к нейтральным.

Массовое спорообразование, при котором витамин В₁₂ почти целиком сосредоточен в спорах, наблюдается при культуре на синтетических средах с азотом в форме аммиака и при комбинациях солей органических кислот с глюкозой. Наиболее благоприятна комбинация глюкозы (2%) с янтарной или яблочной кислотой (0,5%) в виде солей.

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. В. Н. Шапошникову — научному руководителю данной работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Ушакова, ДАН, 122, № 3, 520 (1958). ² J. A. Garibaldi, K. Ijichi, et al., Ind. and Eng. Chem., 45, 4, 838 (1953).

Академик АН БССР Т. Н. ГОДНЕВ и Р. М. РОТФАРБ

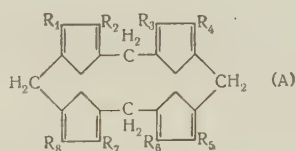
К ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРФИРИНОГЕНОВ В РАСТЕНИИ

Идея Ненцкого⁽¹⁾ об общности происхождения гема и хлорофилла стала в настоящее время общепризнанной. Не остается сомнений, что начальные стадии биосинтеза хлорофилла и гема тождественны вплоть до образования протопорфирина. Вся последовательная цепь реакций прослежена методом меченых атомов, и для большинства этих промежуточных стадий ясен и механизм перехода от одного соединения к другому. Последовательность реакции рисуется следующей схемой:

Глюкоза и другие источники → активный ацетат → сукцинил CoA + + гликокол → левулиновая кислота → порфобилиноген → уропорфин → протопорфин → Mg-протопорфин → Mg-винилфеопорфин A_5 → протохлорофилл → хлорофиллид A → хлорофилл A.

Эта ясность механизма, однако, отсутствует в вопросе перехода порфобилиногена в порфирины, точнее в порфириногены типа III, лежащие в основе важнейших порфиринов хлорофилла и гема и самих этих соединений.

Согласно всем имеющимся данным, первым из порфириногенов в результате сочетания четырех пирролов образуется уропорфириноген. На образование в биосинтезе хлорофилла порфириногенов со строением (A) — как предшественников порфиринов — из гомологов пиррола нами было указано еще 30 лет назад.



Если бы уропорфириноген был построен по типу I, где заместители порфириногена расположены в β -положении последовательно: A—П; A—П; A—П; A—П; (A — карбоксиметил, П — карбоксиэтил), то механизм образования такого соединения был бы предельно ясен. В молекуле же уропорфириногена III 4-е пиррольное ядро повернуто на 180° , и понять механизм образования такой молекулы из порфобилиногена очень трудно.

Было предложено несколько довольно сложных и пока мало обоснованных почти умозрительных гипотез, обзор которых дан в трудах Шемина⁽²⁾ и др., Граника⁽³⁾, монографии Рабиновича⁽⁴⁾ и в наших работах⁽⁵⁾. Наиболее вероятными из этих гипотез и приблизительно равноценными представлялись гипотеза Граника и гипотеза Шемина, выдвинутая одновременно Т. Н. Годневым и А. А. Шлыком. Граник предлагает начальное образование дипиррилметана из порфобилиногена, имеющего в α -положении метиламинную группу, которая дезаминируется и окисляется затем до альдегидной. С этой молекулой по ее альдегидной группе реагируют 2 новых молекулы порфобилиногена так, что получается разветвленная цепь из 4 пирролов. Эта цепь, распадаясь, дает 2 дипиррилметана, из

Нам представляется, что если указанные соображения имеют под собой основание, то одним из способов их проверки явилось бы введение в ткань, формирующую хлорофилл, соединений типа опсопиррола. Такого рода эксперимент, направленный, впрочем, с целью проверки гипотезы Шемина, был произведен Богорадом. Вводя опсопиррол в систему порфобилиноген + порфобилиноген-деаминаза и порфобилиноген-изомеразы, Богорад нашел, что введение опсопиррола (3-карбоксиметил-4-карбоксиэтилпиррола) совершенно не сказалось на течении реакции образований уропорфириногена, что нам кажется вполне понятным в силу того, что этот опсопиррол, по нашей схеме, непрерывно образуется, отщепляясь от тетрапиррана и сейчас же входит в молекулу диметиламинстрипиррана, образуя уропорфириноген III.

Иной результат должен, нам кажется, получиться, если взять иного рода пиррол с двумя свободными α -положениями. В этом случае цикл будет замыкаться с образованием чуждого организму порфириногена, что может привести при высоких концентрациях к гибели, а при более низких — к торможению реакции, поскольку наряду с конкурентным течением реакции такого типа в этом случае может протекать и нормальная реакция, указанная в нашей схеме.

Поэтому мы решили в качестве такого чуждого пиррола с двумя свободными α -положениями взять простейший пиррол, вводя его в растворе рафинированного подсолнечного масла в разных концентрациях в полость этиолированных листьев лука, которые помещались в пробирки с водой и затем выставлялись на рассеянный свет.

Спектральные свойства HCl-экстракта зеленющих листьев лука после внесения пиррола

№ опыта	Объемное соотношение пиррола и подсолнечн. масла	HCl-экстракт			
		опыт		контроль	
		макс., мд	$E_{\text{макс}}$	макс., мд	$E_{\text{макс}}$
1	1:1	485	0,130	408—10	0,162
2	1:2	480	0,152	470	0,064
3	1:5	480	0,118	—	—
4	1:10	475	0,175	—	—
5	1:20	477—8	0,129	460	0,078

* E — погашение в максимуме, $\lg \frac{I_0}{I}$.

лоты. Этилацетатный слой отделялся добавлением воды и извлекался 2,5 N HCl. Солянокислые растворы спектрофотометрировались на спектрофотометре СФ-4. Результаты приведены в табл. 2.

Чему следует приписать максимум при 280—485 м μ , получаемый во всех случаях, пока сказать трудно. Он несколько напоминает описываемые Богорадом промежуточные продукты при окислении порфириногенов в порфирины.

Таким образом, как рабочая гипотеза может быть принята следующая схема формирования хлорофилла:

Монозы и другие источники \rightarrow ацетил CoA* \rightarrow сукцинил CoA \rightarrow аминок-

* В цикле трикарбоновых кислот.

Таблица 1

Влияние внесения пиррола на образование хлорофилла в этиолированных листьях лука на свету

№ опыта	Объемное соотношение пиррола и подсолнечн. масла	Количество хлорофилла, мг на 1 г сыр. веса	
		опыт	контроль
1	1:1	—	0,050
2	1:2	—	0,032
3	1:5	—	0,123
4	1:10	0,043	0,097
5	1:20	0,092	0,136

левулиновая кислота → порфобилиноген → аминотетрапирран → отщепление опсопиррола и внедрение его диметилами нотрипирран → уропорфиноген III протопорфиноген → Mg-протопорфиноген Mg-винилфеопорфирин a_5 → хлорофиллид a → хлорофилл a .

Институт биологии
Академии наук БССР

Поступило
19 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Ненцкий, Арх. биол. наук, 5, 2—3, 304 (1897). ² D. Shemin, C. S. Russell, T. Abramsky, J. Biol. Chem., 215, 613 (1955). ³ S. Granick, Ann. Rev. Plant Phys., 2, 115 (1951). ⁴ Е. Рабинович, Фотосинтез, 2, ч. 2, ИЛ, 1959. ⁵ Т. Н. Годнев, А. А. Плык, Докл. на Международн. конфер. по мирному использованию атомной энергии в Женеве, 1955. ⁶ L. Bogard, J. Biol. Chem., 233, 2, 501, 510, 516 (1958).

ИЗМЕНЕНИЯ УГЛЕВОДНОГО ОБМЕНА ОПУХОЛЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ УСТОЙЧИВОСТИ К ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМ ПРЕПАРАТАМ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 16 IV 1959)

Известно, что процессы гликолиза и дыхания обеспечивают необходимые условия для осуществления в опухолевой клетке интенсивных синтетических процессов, доставляя не только энергию, но и пластический материал⁽¹⁾. В связи с этим выяснение вопроса о зависимости между противоопухолевым действием препаратов и их влиянием на углеводный обмен приобретает особый интерес. Рядом авторов было показано, что хлорэтиламины, вызывающие торможение роста, а в некоторых случаях и рассасывание опухолей, угнетают процессы гликолиза и дыхания^(7, 8). Известна, однако, способность опухолевых клеток приобретать устойчивость к химиотерапевтическим агентам⁽⁶⁾. В этой связи нам казалось интересным проследить изменение углеводного обмена опухолей, устойчивых к хлорэтиламинам, при лечении крыс препаратами из этой группы веществ.

Работа проводилась на крысах с саркомой-45, экспериментальной опухолью, чувствительной к действию хлорэтиламинов, и на крысах с вариантами саркомы-45, устойчивыми к хлорэтиламинам. В качестве лечебных агентов применялись сарколизин и допан⁽³⁾ — препараты из группы хлорэтиламинов. Исследование аэробного гликолиза и дыхания проводилось в аппарате Варбурга. Срезы опухолевых тканей инкубировались 1 час при 37,9° в фосфатном буфере Кребс-Рингера (при определении дыхания) и в бикарбонатном буфере Кребс-Рингера с добавленной глюкозой до концентрации 200 мг-% (при определении гликолиза). Дыхание измерялось по поглощению кислорода, гликолиз — по накоплению молочной кислоты⁽⁹⁾. Результаты относились к 1 мг азота свежей ткани. Азот определялся микрометодом Кьельдаля.

Сарколизин (5 мг/кг) и допан (0,75 мг/кг) вводились опухолевым крысам 4 раза с промежутками между введениями в 72 часа^(4, 5). Крысы убивались через 24, 48 и 72 часа после 1-го введения препарата и через 24 часа после каждого из 3 последующих введений.

Исследования, проведенные на опухолевых тканях крыс, нелеченных препаратами, выявили некоторые особенности углеводного обмена, возникшие в связи с приобретенной устойчивостью к хлорэтиламинам. Так, было обнаружено, что обычная саркома-45 обладает меньшим гликолизом (330 μ г молочной кислоты на 1 мг азота ткани) и большим дыханием (30 мм³ O₂ на 1 мг азота ткани) по сравнению с ее устойчивыми вариантами (для устойчивого к сарколизину 379 μ г молочной кислоты и 16,4 мм³ O₂, для устойчивого к допану 400 μ г молочной кислоты и 24,0 мм³ O₂). Известно, что темп роста обычной саркомы-45 несколько интенсивнее, чем ее устойчивых вариантов. Возможно, что это явление зависит именно от более интенсивного дыхания саркомы-45, так как вовлечение глюкозы в пластический обмен раковой клетки происходит лишь при активном участии дыхания, не исключая интенсивного гликолиза⁽¹⁾.

Как следует из рис. 1, лечение как сарколизинем, так и допаном угнетало аэробный гликолиз всех исследованных сарком. Степень угнетения

была, однако, различной и соответствовала терапевтическому действию препаратов на опухолевые ткани. Так, наиболее сильное торможение аэробного гликолиза наблюдалось в саркоме-45, полностью излечивающейся препаратами. Отсутствие рассасывания устойчивого варианта саркомы-45 сопровождалось сохранением значительной активности гликолиза. Допан, менее активный препарат, чем сарколизин ⁽²⁾, вызывал меньшие изменения в гликолизе. Однако зависимость между изменениями в чувствительном и устойчивом вариантах также была сохранена.

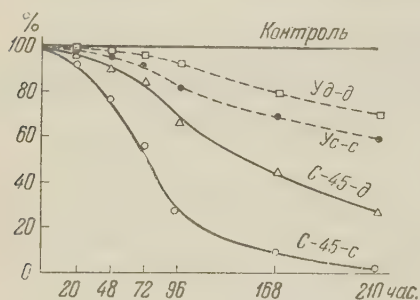


Рис. 1. Влияние хлорэтиламинов на аэробный гликолиз саркомы (C-45) и ее устойчивых к допану (Уд) и сарколизину (Ус) вариантов. д — введен допан, с — введен сарколизин. Каждая точка является средней из результатов 4 опытов, близко совпадающих между собой

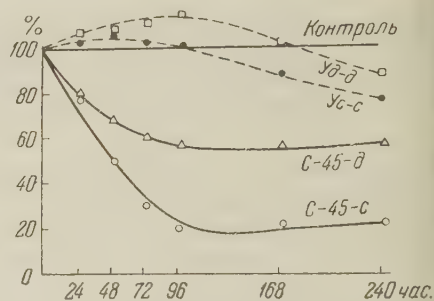


Рис. 2. Влияние хлорэтиламинов на дыхание саркомы-45 и ее устойчивых вариантов. Обозначения те же, что на рис. 1

Дыхание обычной саркомы-45 при лечении сарколизином также угнеталось (рис. 2). Лечение же как сарколизином, так и допаном крыс с саркомами, устойчивыми к хлорэтиламинам, вызывало в первые дни после начала лечения заметную стимуляцию дыхания опухолей. Угнетение дыхания наблюдалось в период торможения роста опухолей.

Таким образом, противоопухолевое действие препаратов, по-видимому, связано с их действием на углеводный обмен. Углеводный обмен терапевтически устойчивых вариантов угнетался сарколизином и допаном в значительно меньшей степени, чем чувствительных сарком. Существенной разницы в действии сарколизина и допана на углеводный обмен не наблюдалось. По-видимому, их действие характерно для всех представителей группы хлорэтиламинов.

Институт экспериментальной и клинической онкологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
11 IV 1959

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Ельцина, ДАН, **104**, 3, 436 (1955). ² Г. Л. Жданов, Вопр. онкол. **3**, 6, 678 (1957). ³ Л. Ф. Ларионов и др., Бюлл. exper. биол. и мед., **39**, 1, 48 (1955).
- ⁴ Л. Ф. Ларионов, Г. Н. Платонова, Вопр. онкол., **1**, 5, 36 (1955). ⁵ В. И. Трушейкина, Вопр. онкол., **2**, 2, 222 (1956). ⁶ Л. Ф. Шарликова, Вопр. онкол., **1**, 6, 74 (1955). ⁷ А. Carito, Tumori, **37**, 3, 325 (1951). ⁸ P. Caselli Tumori, **36**, 6, 370 (1950). ⁹ B. Mendel, G. Goldscheider, Biochem. Zs., **164** 163 (1925).

А. А. КРАСНОВСКИЙ и Е. В. ПАКШИНА

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БАКТЕРИОВИРИДИНА ЗЕЛЕННЫХ СЕРНЫХ БАКТЕРИЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 14 VI 1959)

В 1952 г. в нашей лаборатории было показано, что спектральные и фотохимические свойства бактериохлорофилла в клетках пурпурных бактерий сходны со свойствами агрегированных форм бактериохлорофилла в твердых пленках и водных коллоидных растворах этого пигмента. Характерные для бактериохлорофилла в живых клетках бактерий максимумы поглощения при 850—880 и 800 мμ наблюдаются в твердых пленках и коллоидных растворах пигмента и, по-видимому, принадлежат разным типам упаковки молекул пигмента в агрегированных структурах ^(1,2).

В 1954 г. Джекобс, Фаттер и Холт ⁽³⁾ показали, в согласии с нашими результатами, что кристаллические частицы бактериохлорофилла обладают максимумом поглощения при 860 мμ, а в 1956 г. Комен ⁽⁴⁾ воспроизвел описанные в наших работах спектры поглощения в коллоидных растворах бактериохлорофилла.

Зеленые серные бактерии в отличие от пурпурных содержат вместо бактериохлорофилла зеленый пигмент бактериовиридин (или хлоробиум — хлорофилл). Главный максимум поглощения этого пигмента в живых клетках бактерий, как показали Катц и Вассинк ⁽⁵⁾, Ларсен ⁽⁶⁾ и другие, лежит при 730—750 мμ, тогда как пигмент в ацетоновом растворе имеет максимум поглощения ок. 665 мμ, близкий к хлорофиллу а. Можно было ожидать, что столь далекий сдвиг максимума бактериовиридина в инфракрасную область спектра, так же как и в случае бактериохлорофилла, объясняется агрегацией молекул пигмента в упорядоченных структурах.

В данной работе мы исследовали спектральные и фотохимические свойства бактериовиридина в клетках живых бактерий, твердых пленках, коллоидных и истинных растворах.

Спектры поглощения суспензии бактерий. Наши измерения в водных средах (рис. 1) согласуются с описанными ранее ^(5, 6). Если среда содержит 50% глицерина, то в согласии с данными Шапошниковой, Кондратьевой и Федорова ⁽⁷⁾, наряду с доминирующим максимумом при 730 мμ наблюдался побочный максимум при 670 мμ, по-видимому, соответствующий «мономерной» форме пигмента. Очевидно, действие глицерина в данном случае не ограничивается уменьшением светорассеяния и выявлением более отчетливой структуры спектра. Можно предполагать, что глицерин не оказывает дезагрегирующего действия на водные коллоидные растворы бактериовиридина и бактериохлорофилла и на суспензии пурпурных бактерий.

Спектры поглощения истинных, коллоидных растворов и твердых (кристаллических) пленок пигмента. Мы выделили чистый пигмент из культуры бактерий *Chlorobium lamicola*, фильтруя бактериальную взвесь через тальк, экстрагируя пигмент из осадка ацетоном, переводя его в эфир с конечной хроматографией на сахарозе из смеси петролейного и серного эфира (7 : 3). Зеленые бактерии по сравнению с пурпурными содержат мало каротиноидов. Спектр поглощения пигмента в растворе близок к хлорофиллу а. При выливании нескольких капель концентрированного ацетонового раствора пигмента.

в избыток дистиллированной воды получается коллоидный раствор пигмента с главными максимумами при 715—720 мμ и 675—680 мμ, что, по-видимому, соответствует двум типам упаковки пигмента. При выливании ацетонового раствора в избыток фосфатного буфера более длинноволновые максимумы

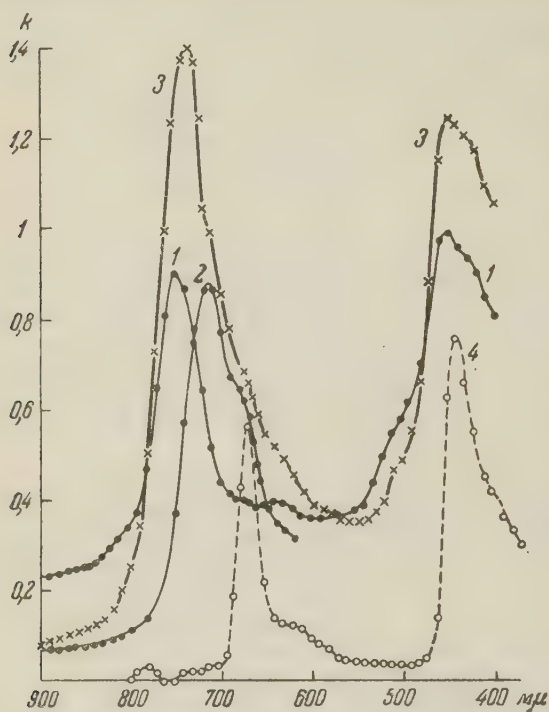


Рис. 1. Спектры поглощения зеленых серобактерий и бактериовиридина: 1—суспензия бактерий в среде Ларсен; 2 — коллоидный раствор бактериовиридина; 3 — пленка бактериовиридина на стекле; 4 — раствор бактериовиридина в пиридине

наблюдаются в более кислых средах. Спектр поглощения твердой пленки пигмента, полученной при испарении эфирного раствора в вакууме (на стекле), приближается к спектру поглощения живых бактерий, обладая главным максимумом при 730 мμ (см. рис. 1).

Следует указать на то, что столь далекий сдвиг поглощения (до 730—740 мμ) в случае хлорофилла и этилхлорофиллида наблюдается лишь при образовании кристаллов этих пигментов⁽⁸⁾; можно думать, что бактериовиридин легко дает агрегированные кристаллические структуры, что, быть может, связано с отсутствием в молекуле этого пигмента «фитольного хвоста». Эта возможность подлежит исследованию.

Спектры флуоресценции* мы снимали при замораживании объектов до -150°C с тем, чтобы устранить фотохимические изменения при экспозиции, сле-

дя описанной ранее методике⁽⁹⁾. Суспензия бактерий в культуральной среде обладает отчетливыми главными максимумами флуоресценции при 680—690, 750—780 и 840 мμ, в присутствии 50% глицерина увеличивается интенсивность флуоресценции и красный максимум сдвигается в коротковолновую область. Твердые пленки чистого пигмента, полученные испарением эфирного раствора в вакууме (в стеклянных трубках Тунберга), имеют главный максимум флуоресценции при 760—800 мμ. Наконец, истинные растворы в пиридине обладают системой максимумов, сходных с флуоресценцией хлорофилла, с положением главных максимумов при 675—680, 720—730 и 800 мμ.

Измерения показывают, что флуоресценции обладают как мономерные (растворенные), так и агрегированные формы пигмента. Спектры флуоресценции бактерий нуждаются в дальнейшем более углубленном исследовании.

Фотохимические свойства. Пигмент в пиридиновом растворе с аскорбиновой кислотой или сернистым натрием в качестве донора электрона обладает способностью к обратному фотовосстановлению подобно хлорофиллу а; отличие заключается в том, что в условиях наших опытов наблюдается больше продуктов необратимого восстановления, чем в случае хлорофилла а (рис. 2). Полученный при действии кислоты на эфирный раствор пигмента хлоробийумфеофитин при освещении с аскорбиновой

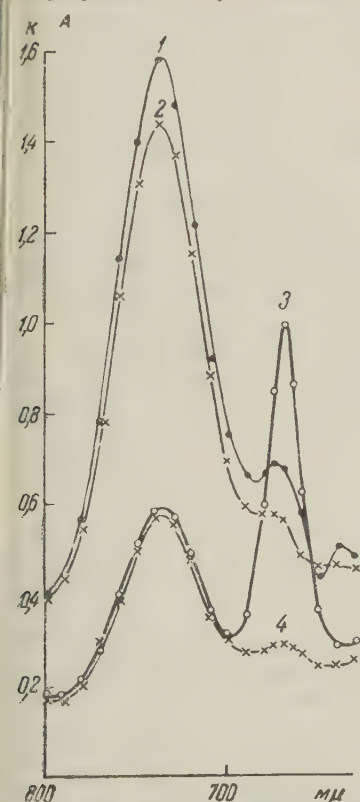
* В этих измерениях принимали участие Ю. Ерохин и И. Федорович.

кислотой в пиридине при -40° образует «первичную» восстановленную форму, так же как и фесфитин а в опытах Евстигнеева и Гавриловой⁽¹⁴⁾.

В присутствии кислорода воздуха растворы пигмента в органических растворителях чрезвычайно быстро фотохимически окисляются подобно бактериохлориллу; хлорофилл в этих условиях более устойчив. В отличие от истинных растворов, пигмент в коллоидных растворах и водных суспензиях бактерий более устойчив при освещении на воздухе, так же как и в случае бактериохлорофилла^(1,2).

Однако в водно-глицериновых суспензиях бактерий «мономерная форма» с максимумом при 670 мμ выцветает чрезвычайно быстро; нагревание или длительное стояние суспензии ведет к дальнейшему перемещению равновесия в сторону быстро выцветающей мономерной формы (рис. 3). Следует указать на то, что в предыдущих работах мы

не смогли обнаружить подобную быстро выцветающую форму бактериохлорофилла в суспензии пурпурных бактерий^(1,2). Требуется выяснения, не является ли эта форма артефактом, возникающим при действии глицерина.



реакции судили по падению коэффициента поглощения k (в процентах) при 465 мμ, в изобестической точке метилового красного).

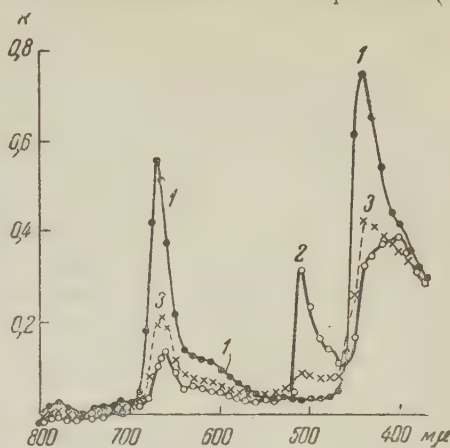


Рис. 2. Фотовосстановление бактериовиридина (восстановитель — сернистый натрий 10 мг на 4 мл пиридинового раствора): 1 — спектр поглощения до реакции; 2 — после освещения красным светом 10^6 эрг/см²сек, 4 мин.; 3 — после стояния в присутствии воздуха

Фотосенсибилизирующее действие. Пигмент в растворе способен сенсибилизировать реакции фотохимического переноса водорода, подобно хлорофиллу. Коллоиды бактериовиридина и бактериохлорофилла (полученные выливанием в избыток воды растворов пигментов в ацетоне или спирте) и суспензии бактерий способны к необратимому фотовосстановлению азокрасителя метилового красного в присутствии аскорбиновой кислоты при освещении в близкой инфракрасной области спектра (>700 мμ). O_2 скорости сенсибилизированной

Рис. 3. Фотоокисление бактериовиридина в суспензии зеленых серобактерий, разбавленной глицерином; спектры поглощения: 1 — сразу после разбавления глицерином (1 : 1); 2 — после 2 мин. освещения красным светом 10^6 эрг/см²сек; 3 — исходной суспензии с глицерином после стояния; 4 — после 1,5 мин. освещения той же исходной суспензии с глицерином после стояния

Наибольшая скорость фотосенсибилизированного восстановления метилового красного наблюдалась в истинных растворах (в пиридине); в коллоидных растворах и суспензиях бактерий скорость реакции была гораздо меньше (рис. 4). Введение глицерина в суспензию бактерий ведет к ускорению фотосенсибилизированной реакции.

Ранее (1,2) высказывалось предположение, что непосредственным фотохимическим превращением могла бы подвергаться «мономерная» форма бактериохлорофилла, находящаяся в малом количестве в равновесии с доминирующими агрегированными формами пигмента; нам, однако, не удалось обнаружить такую «мономерную» форму в

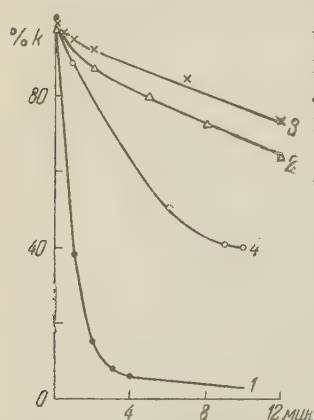


Рис. 4. Сенсибилизированное бактериовиридином фотовосстановление метилового красного. 1 — пиридиновым раствором бактериовиридина, 2 — суспензией бактерий, 3 — коллоидным раствором бактериовиридина, приготовленным на фосфатном буфере (рН 8,5), 4 — коллоидным раствором бактериовиридина, приготовленным на деионизированной воде

бактериохлорофилла, находящаяся в малом количестве в равновесии с доминирующими агрегированными формами пигмента; нам, однако, не удалось обнаружить такую «мономерную» форму в пурпурных бактериях, в виде отдельной фазы. Что же касается до фотосенсибилизирующей способности, то этим действием обладают не только растворенные «мономерные» формы пигментов, но и агрегированные кристаллические формы.

Так, в нашей лаборатории в 1946 г. было обнаружено фотосенсибилизирующее действие кристаллических аналогов хлорофилла — фталоцианинов (10), позднее — активность водных коллоидных растворов хлорофилла при фотосенсибилизированных превращениях цитохромов (11), окислении аскорбиновой кислоты кислородом (12) и азокрасителем метиловым красным (13). Евстигнеев и Гаврилова (14) показали, что коагулированные коллоиды хлорофилла сенсибилизируют необратимое восстановление азокрасителей в присутствии аскорбиновой кислоты.

Сравнительную фотобиологическую активность агрегированных и мономерных форм, связанных с белками и липоидами, весьма трудно исследовать в живых организмах, если учесть возможность миграции энергии возбуждения между разными формами пигмента.

Однако из наших исследований вытекает, что главная масса пигмента в фотосинтезирующих бактериях находится в агрегированных упорядоченных формах, и свет, поглощаемый этими формами пигмента, используется для фотосинтеза, о чем свидетельствуют измерения спектра действия (6).

В заключение приносим глубокую благодарность академику В. Н. Шапошникову и Е. Н. Кондратьевой (кафедра микробиологии МГУ им. Ломоносова), любезно предоставивших нам культуру *Chlorobium lamicula*.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
26 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. А. Красновский, К. К. Войновская, Л. М. Кособуцкая, ДАН, 85, 389 (1952).
- 2 А. А. Красновский, Л. М. Кособуцкая, К. К. Войновская, ДАН, 92, 1201 (1953).
- 3 E. E. Jacobs, A. E. Vatter, A. S. Holt, Arch. Biochem. and Biophys., 53, 228 (1954).
- 4 I. G. Komen, Biochim. et Biophys. Acta, 22, 9 (1956).
- 5 E. Katz, E. C. Wassink, Enzymologia, 7, 10 (1939).
- 6 H. Larsen, Kgl. norske vid. selskabs skr., № 1 (1954).
- 7 В. Н. Шапошников, Е. Н. Кондратьева, В. Д. Федоров, Микробиология, 27, 529 (1958).
- 8 E. Rabinowitch, Photosynthesis, 2, p. 2, N. Y., 1956, 1815.
- 9 Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский, ДАН, 117, 106 (1957).
- 10 А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, 63, 447 (1946).
- 11 А. А. Красновский, ДАН, 103, 28 (1955).
- 12 А. А. Красновский, К. К. Войновская, Биофизика, 1, 12 (1956).
- 13 Г. П. Брин, А. А. Красновский, Биохимия, 22, 776 (1957).
- 14 Л. М. Воробьева, А. А. Красновский, Биохимия, 23, 761 (1958).
- 15 В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 125, № 6 (1959).

А. Н. ПОНОМАРЕВ

ОБ ОПЫЛЕНИИ ШАЛФЕЯ СТЕПНОГО (*SALVIA STEPPOSA* SCHOST.)

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 31 III 1959)

Изучение опыления шалфея степного (*Salvia stepposa* Schost.) было предпринято нами под влиянием работ Н. Г. Холодного⁽³⁻⁵⁾. По мнению этого исследователя, опыление у шалфея (*Salvia glutinosa* L., *Salvia pratensis* L.) осуществляется благодаря оседанию на рыльце пыльца из воздуха, взвихренной при слете насекомого с цветка. Он утверждал, вопреки Шпренгелю⁽⁸⁾, что насекомое при посещении цветка шалфея не может коснуться его рыльца спинкой или какой-либо другой частью тела, выходящей в пыльце. К этому взгляду присоединилась впоследствии И. Н. Оловянникова⁽²⁾. Наши наблюдения проведены в Троицком заповеднике Челябинская область) в 1953—1955 гг.

Цветок степного шалфея устроен так же, как и шалфея лугового. У последнего вида строение цветка было изучено еще Шпренгелем⁽⁸⁾ и Гильдебрандом⁽⁷⁾, которые, однако, не заметили у него разных форм цветков⁽⁹⁾. С этим пробелом устройство цветка шалфея описывается сейчас во всех учебниках ботаники.

У шалфея степного нами обнаружены две формы цветков — крупные обоополые и мелкие женские цветки (рис. 1, а). Первые имеют типичное строение. Особенностью их является наличие двух крошечных стаминодий — рудиментов второй пары тычинок. У второй формы размеры цветков значительно (в 1,5—2 раза) меньше; тычинки рудиментарны — пыльники маленькие, лишены пыльцы; верхнее плечо рычага (связника) укорочено в 3 раза (рис. 1, б). Цветки функционально сделались женскими. Однако рычажный механизм сохранился, но полностью утратил значение для обеспечения перекрестного опыления.

Крупные обоополые и мелкие женские цветки соответственно имеют следующие размеры: венчик 15—17 и 10—11 мм; отверстие цветка (расстояние по вертикали от кончика верхней губы до средней лопасти нижней губы) 7—8 и 3—4 мм; длина связника 9—10 и 3—3,5 мм; верхнее плечо связника (рычага) 6—7 и 1,5—2 мм; нижнее плечо связника 2—3 и 1—1,5 мм.

Мелкие женские цветки возникли путем редукции из крупных обоополых цветков. Иногда у них одна тычинка редуцирована, а другая вполне нормальна.

Шалфей степной — гинодиэичное и гиномоноэичное растение. У него встречаются обоополые и чисто женские особи (гинодиэичность). Наряду с этим имеются гиномоноэичные растения с обоополыми и женскими цветками на одной особи, нередко даже в одной мутовке (рис. 1, в). Крупные обоополые цветки количественно всегда преобладают. Гиномоноэичные растения представляют промежуточный этап на пути превращения обоополых растений в чисто женские.

У шалфея степного преобладает крупноцветковая обоополоая форма, а мелкоцветковая женская форма весьма малочисленна. Она находится еще в фазе становления. По подсчетам, сделанным в 1955 г., количествен-

ное соотношение разных форм в популяции степного шалфея было примерно следующим: крупноцветковая обоеполая форма 51,4% (36 экземпляров), мелкоцветковая женская форма 17% (12 экземпляров), гиномоноэичная форма 31% (22 экземпляра). Приведенные цифры, относящиеся к крайне засушливому году, вероятно, преувеличивают численность женской формы. Последняя у шалфея лугового составляла местами в Германии, согласно Шульцу⁽⁹⁾, до $\frac{1}{4}$ от общего числа особей.

Наличие мелкоцветковой женской формы у степного шалфея не представляет особой неожиданности, поскольку она довольно обычна у многих губоцветных. Причину ее образования Дарвин⁽⁷⁾ видел в большей плодовитости женских особей по сравнению с обоеполыми.

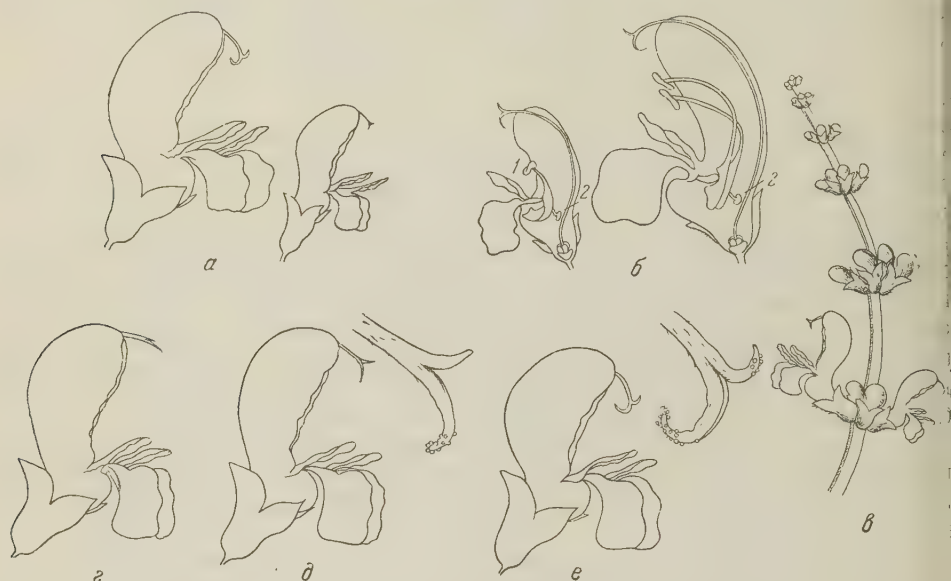


Рис. 1. а — крупный обоеполый и мелкий женский цветки степного шалфея (внешний вид); б — то же (в разрезе): 1 — рудиментарная тычинка; 2 — стаминодий второй пары тычинок; в — разные формы цветков (слева — обоеполый, справа — женский) в одной мутовке гиномоноэичного растения; г — цветок вскоре после распускания; на рыльце пыльники нет; д — цветок с вильчатым рыльцем, опущенным несколько вниз; компактная локализация пыльцы на нижней лопасти рыльца; е — цветок с якоревидным рыльцем; пыльца на обеих лопастях

Распускание цветков у шалфея происходит в светлое время суток и зависит от температуры⁽⁶⁾. Продолжительность жизни цветков 2—3 дня. Выделение нектара начинается после распускания цветков. Суточная продукция нектара, по данным 1953 г., была равна 0,82 мг (среднее для 3 проб из 150 цветков). В засушливое лето 1955 г. она была меньше — 0,49 мг (среднее для 9 проб из 180 цветков). Цветки в женской фазе более богаты нектаром, чем в мужской. Количество нектара в них было соответственно равно 1,28 и 0,05 мг (среднее для 4 проб из 100 цветков в каждой серии). Более высокое содержание нектара в цветках женской фазы способствует посещению и, следовательно, опылению их пчелиными. Действительно, медоносные пчелы предпочтительно посещали старые цветки, даже увядающие, с опущенными резко вниз рыльцами.

На цветках степного шалфея зарегистрированы следующие пчелиные: *Andrena wilkella* Kby., *A. chrysopyga* Schenk, *Halictus* ssp., *Megachile analis* Nyl., *Megachile* ssp., *Eucera longicornis* L., *Anthophora aestiva* L.

* Определение пчелиных произведено в Зоологическом институте АН СССР А. А. Пономаревой, которой я приношу благодарность.

alis Panz., **Apis mellifica* L., **Bombus lucorum* L., *B. hortorum* L., **B. serratissima* F. Mor., *B. subterraneus latreillellus* Kby., *B. laesus* Mocsary Kriechb., *B. laesus* F. Mor., *B. equestris* F., **B. heliferanus* Seidl., **B. scythes* Scor.

Виды *Andrena*, *Halictus* и *Megachile* собраны в единичных экземплярах; они не опыляют шалфея. Наиболее важными опылителями его были, по нашим наблюдениям, *Eucera longicornis* L., *Anthophora aestivalis* Panz., *Bombus serratissima* F. Mor. и некоторые другие виды, отмеченные в списке звездочкой.

У евцеры особенно многочисленны были самцы, которые опыляли цветки шалфея столь же безукоризненно, как и самки. Медоносная пчела посещала шалфей не ежегодно: она была очень обильна в 1953 г., но отсутствовала в более засушливые годы (1954—1955 г.), когда цветение его было слабым, а нектароносность уменьшилась.

Цветки степного шалфея протерандричны. Пыльники вскрываются еще в бутонах. Опыление их осуществляется в течение немногих (4—5) часов, особенно у цветков, распустившихся утром, когда шалфей более интенсивно посещается пчелиными. Реже пыльца сохраняется в пыльниках более длительное время. После распускания цветка рыльце бывает сначала вильчатой или сразу имеет вильчатую форму, направлено несколько косо вверх и выступает из верхней губы на 2—3 мм (рис. 1, *з*). Подобные рыльца всегда бывают не опылены. Спустя некоторое время (3—4 часа и более), вильчатое рыльце обычно несколько опускается вниз, и нередко его нижняя лопасть оказывается уже усеянной, особенно на самом кончике, пыльцевыми зернами (рис. 1, *д*). Позднее, к концу дня или уже на следующий день, рыльца становятся якоревидными; они тоже нередко опылены, но пыльца обычно локализована у них на обеих лопастях (рис. 1, *е*). У старых цветков якоревидные рыльца могут быть столь резко опущены вниз на длинных столбиках, что они преграждают насекомым доступ внутрь цветка. Подобная резко выраженная женская фаза цветка отнюдь не является обязательной; она, как нам кажется, имеет место тогда, когда цветок, оставаясь неопыленным, цветет долго. Очень много таких цветков встречалось летом 1953 г., чего в последующие годы не наблюдалось.

Наличие пыльцы на вильчатых рыльцах свидетельствует о том, что опыление у степного шалфея осуществляется до наступления резко выраженной женской фазы цветка. Иначе говоря, сильное опускание рылец вниз отнюдь не является необходимым условием для опыления. Компактная локализация пыльцы на нижней лопасти вильчатых рылец, часто даже на самом кончике этой лопасти, заставляет думать, что опыление у степного шалфея происходит при прямом контакте рыльца со спинкой насекомого, усеянной пыльцой, а совсем не в результате улавливания пыльцы из воздуха. В последнем случае следовало бы ожидать равномерного и диффузного распределения пыльцы на рыльце, а такового ни разу не приходилось видеть.

Наблюдая за шмелями, евцерой и антофорой на цветках степного шалфея, мы многократно и вполне точно видели, что вильчатые и якоревидные рыльца, ориентированные несколько вниз, действительно касаются спинки этих пчелиных и воспринимают с нее пыльцу. Такой контакт возможен благодаря тому, что расстояние между концом верхней и средней лопастью нижней губы в обоеполом цветке шалфея степного обычно не превышает, как уже отмечалось, 7—8 мм. Для его осуществления достаточно, чтобы рыльца были хотя бы немного склонены к нижней губе. Следует заметить, что рыльца прикасаются к спинке шмеля лишь в момент его посадки на нижнюю губу, а в следующее мгновение, при погружении хоботка в зев цветка, это соприкосновение уже нарушается. Выгрузка пыльцы из пыльников у степного шалфея производилась обязательно на спинку шмелей, а не на верхнюю сторону брюшка и крыльев, как это описано Н. Г. Холодным для шалфея

липкого. Пыльцевого облачка при взлете шмеля с цветка не замечено.

Из изложенного следует, что наши наблюдения над опылением шалфея степного согласуются с представлениями Шпренгеля, но расходятся с данным Н. Г. Холодного для шалфея липкого. Это связано, видимо, с различиями в размерах цветков этих двух видов шалфея.

Пермский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
31 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Ч. Д а р в и н, Различные формы цветков у растений одного и того же вида, Соч., 7, 1948. ² И. Н. О л о в я н н и к о в а, Научно-метод. зап., Гл. упр. по заповед., 12 (1940). ³ Н. Г. Х о л о д н ы й, Бот. журн., СССР, 29, 4 (1944). ⁴ Н. Г. Х о л о д н ы й, Бот. журн. СССР, 31, 2 (1946). ⁵ Н. Г. Х о л о д н ы й, Среди природы и в лаборатории, М., 1949. ⁶ В. Ф. Ш а м у р и н, Бот. журн., 43, 4 (1958). ⁷ F. H i l d e b r a n d, Pringsheims Jahrb., 4 (1866). ⁸ Ch. S p r e n g e l, Das entdeckte Geheimnis der Natur in Bau und in der Befruchtung der Blumen (1793). ⁹ A. S c h u l z, Bibliotheca bot., 10 (1888).

ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. Н. КОРОВА

О ХОДЕ ОПЛОДОТВОРЕНИЯ У КУКУРУЗЫ (*ZEА МАУS L.*)

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 3 IV 1959)

Со времени описания Гиньяром ⁽¹⁾ двойного оплодотворения у кукурузы появилось довольно много эмбриологических работ ⁽²⁻⁹⁾ по этому вопросу, особенно в связи со всевозрастающим народнохозяйственным значением этой культуры. Однако, по-видимому, из-за ряда технических трудностей при изучении этого сложного процесса, до сих пор нет еще для кукурузы единого мнения по таким центральным вопросам, как организация и роль вспомогательных клеток зародышевого мешка — синергид, строение спермиев и женских клеток; совершенно не уделялось внимания вопросам, относящимся к слиянию гамет. Большинство авторов сосредоточило свое внимание на внешней морфологии процесса оплодотворения, описывая ряд отдельных деталей и не пытаясь выяснить, как возникла та или иная структура и форма, чем она обусловлена в данный момент и какое это имеет значение в ходе и осуществлении процесса оплодотворения.

Между тем, ключом к истолкованию этих разрозненных явлений может служить митотическая гипотеза двойного оплодотворения у растений, выдвинутая Е. Н. Герасимовой-Навашиной еще в 1947 и развивавшаяся и уточнявшаяся ею в более поздних работах ⁽¹⁰⁻¹³⁾.

Исторический подход и темпоральный метод, примененные ею при изучении процесса оплодотворения, дали возможность установить общие черты развития половых элементов, выяснить их взаимодействие друг с другом как причину дальнейшего развития новой особи, а главное — понимать самый акт оплодотворения как процесс непрерывающегося развития.

С точки зрения митотической гипотезы, на процесс оплодотворения распространяются те же закономерности, которые присущи вегетативным клеткам, только здесь они проявляются своеобразно в связи со специфической онтогенеза репродуктивных органов.

Темпоральная фиксация материала, используемого в данной статье, проводилась на Кубанской опытной станции ВИР. В качестве фиксатора применялся хром-ацето-формол по Навашину, с последующей окраской железным гематоксилином по Гейденгайну и гематоксилином по Делафилду.

Спермии кукурузы, как это было уже установлено рядом авторов, образуются еще в пыльцевом зерне в результате деления спермиогенной клетки. Только что образовавшиеся спермии имеют овальную или слегка удлинненную форму и обладают четко выраженной хроматиновой структурой, причем ядрышко в них не наблюдается (рис. 1, б*). Это можно видеть на рисунках, приводимых различными авторами ^(2,3,9). Таким образом, состояние зрелых спермиев, если иметь в виду весь ход их развития, следует признать телофатическим. При нашем способе фиксации и окраски цитоплазма наблюдалась только в спермиогенной клетке. У зрелых спермиев

* Рис. 1 б — и даны в одном увеличении.

В пыльцевом зерне и в зародышевом мешке нам видеть ее не удавалось, не исключена возможность, что в пыльцевом зерне она маскируется большим количеством крахмальных зерен (рис. 1, б).

О наличии цитоплазмы у спермиев кукурузы сообщает только Уезе-руокс ⁽³⁾, остальные авторы о ней не упоминают. В данной статье за недо-



Рис. 1

статком места мы ограничиваемся лишь изображением ядра яйцеклетки и одного из спермиев в ходе оплодотворения (рис. 1 в—и).

Зародышевый мешок кукурузы, как известно, имеет типичную организацию (см. рис. 1, *а*). Как у большинства растений, синергиды одним концом упираются в микропиларный свод зародышевого мешка, а другим — достигают уровня апикального конца яйцеклетки. Полярные ядра, как правило, до оплодотворения не сливаются. Через 20—25 час. после

опыления пыльцевая трубка достигает зародышевого мешка и изливается в одну из синергид, в то время как другая синергида остается неизменной и может быть прослежена до стадии двуклеточного зародыша. Содержимое пыльцевой трубки, пройдя через синергиду, попадает (как это установил еще С. Г. Навашин для лилейных и сложноцветных) в пространство между яйцеклеткой и центральной клеткой зародышевого мешка, откуда спермии расходятся (согласно митотической гипотезе — в результате направленного отталкивания) в противоположных направлениях и приближаются к женским ядрам.

Ко времени попадания в зародышевый мешок спермии все еще находятся в телофатическом состоянии, что подтверждается характерной структурой и отсутствием ядрышка, как это видно на рис. 1 *б*, где спермий находится уже около ядра яйцеклетки. Придя в контакт с женскими ядрами, спермии растворяют их оболочки, сливаются с ними и под влиянием покоящихся женских ядер сами впадают внутри них в состояние покоя, что отчетливо видно по постепенной деспирализации хроматина и выделению ядрышка (рис. 1 *г—е*). Так завершается цикл развития спермия, начавшийся еще с деления спермиогенной клетки в пыльцевом зерне. Через некоторое время мужское и женское ядрышки сливаются в одно (рис. 1, *ж*). После некоторого периода покоя (3—5 час.), во время которого зигота сильно разрастается и внедряется в глубь зародышевого мешка, наступает первое деление. В профазе первого деления (рис. 1 *з*) мужской и женский хроматин уже неразличимы, т. е. ядро зиготы вступает в первое деление как единое целое. Это хорошо видно и в дальнейших стадиях деления зиготы (рис. 1, *и*). Сходная картина наблюдается и при слиянии спермия с полярными ядрами, которые в это время сами начинают сливаться. При делении первичного ядра эндосперма, которое наступает на 1—2 часа раньше первого деления зиготы, мы также не наблюдали различия между мужским и женским хроматином.

Из вышеприведенных данных видно, что кукурузе свойствен премитотический тип оплодотворения, т. е. объединение мужских и женских гамет происходит до наступления первого деления зиготы или первичного ядра эндосперма, в противоположность, например, большинству лилейных, где объединение гамет происходит лишь после наступления первого деления, т. е. постмитотически. С точки зрения митотической гипотезы спермии при постмитотическом типе оплодотворения входят в зародышевый мешок, хотя и в состоянии телофазы, но значительно более поздней, чем у кукурузы, и поэтому, не будучи в состоянии сразу растворить оболочку женских ядер, впадают около них в состояние покоя, окружаясь собственной оболочкой и выделяя ядрышко.

Как уже указывали в своей работе по переисследованию процесса оплодотворения у пшеницы Е. Н. Герасимова-Навашина и Т. Б. Батыгина (¹³), а также судя по рисункам, приводимым в работах других авторов, премитотический тип оплодотворения, по-видимому, вообще свойствен злакам.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
2 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Guignard, J. Bot., 15 (1901). ² E. C. Miller, J. Agric. Res., 18, № 5 (1919). ³ P. Weatherwax, Bull. Torrey Bot. Club., 46, 73 (1919). ⁴ P. Weatherwax, Кукуруза и ее улучшение, гл. 3, 67 (1955). ⁵ D. C. Соорет, J. Agric. Res., 55, № 7, 539 (1937). ⁶ Е. И. Устинова, М. И. Дьякова, Докл. ВАСХНИЛ, в. 5, 9 (1953). ⁷ В. А. Поддубная-Арнольди, в кн. В. Г. Александров, Анатомия растений, 338, 1955. ⁸ Е. И. Устинова, Агроботаника, № 6, 74 (1955). ⁹ В. Vazart, Rev. cytol. et biol. végét., № 3—4, 209 (1955). ¹⁰ Е. Н. Герасимова-Навашина, ДАН, 57, № 4, 395 (1947). ¹¹ Е. Н. Герасимова-Навашина, Тр. Бот. инст. АН СССР, сер. 7, в. 2, 294 (1951). ¹² Е. Н. Герасимова-Навашина, Бот. журн., 42, № 11, 1654 (1957). ¹³ Е. Н. Герасимова-Навашина, Т. Б. Батыгина, ДАН, 124, № 1, 223 (1959).

А. Т. МОКРОНОВ и Т. Н. ЛУНДИНА

К ВОПРОСУ О РОЛИ ТЕМНОГО И СВЕТОГО ПЕРИОДОВ СУТОК В ФОТОПЕРИОДИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ КАРТОФЕЛЯ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 3 IV 1959)

В последнее время утвердилось представление о том, что фотопериодическая реакция короткодневных видов состоит из световых и темновых реакций, которые протекают последовательно и сопряженно ⁽¹⁾. Световые реакции фотопериодизма связаны с фотосинтезом ⁽²⁻⁴⁾ и зависят от интенсивности и спектрального состава света, наличия CO₂ и от температуры. Темновые реакции связаны с диссимиляцией ⁽¹⁾ и зависят от температуры и содержания кислорода в воздухе ⁽⁵⁻⁸⁾. Специфической особенностью темновых реакций является их длительность и непрерывность. На многих объектах показано, что для перехода к цветению короткодневные виды нуждаются в непрерывном периоде темноты не менее 6—9 час. ^(9, 5, 10). Установлено, что включение кратковременных интервалов темноты посреди светлого периода суток не влияет заметным образом на генеративное развитие короткодневных и длиннодневных видов ^(10, 11, 4), в то время как включение даже самых коротких периодов света посреди ночи у короткодневных видов тормозит развитие ^(11, 5, 10, 4). Показано, что наибольшее задерживающее влияние на развитие короткодневных видов оказывает включение посреди ночи света с такой длиной волны, который сильнее всего поглощается хлорофиллом ⁽¹²⁾. Авторы полагают, что поглощенная хлорофиллом энергия передается на реакции, ведущие к разрушению материала, который обуславливает закладку цветков. Это совпадает с представлениями М. Х. Чайлахяна ⁽¹⁾ о том, что в темноте у короткодневных видов происходит стабилизация продуктов фотосинтеза и что включение света в темный период ведет к их распаду. Очевидно, что дальнейшее выяснение сущности «неприкосновенности» ночи в фотопериоде будет иметь исключительно значение для решения проблемы фотопериодизма.

Во всех цитированных работах длительность и непрерывность темновых реакций были показаны на объектах, которые размножаются семенами. Так как у многих короткодневных видов размножение осуществляется специализированными органами вегетативного воспроизведения, то для изучения специфики фотопериодизма этих растений имеет интерес изучение роли светлой и темной фаз фотопериода в формировании клубней, лукович, вивипарных почек и других органов.

В настоящей работе приводятся данные по влиянию включения темных интервалов в светлый период суток и светлых интервалов в темный период суток на развитие картофеля, и особенно на процесс клубнеобразования. Известно, что многие дикорастущие виды картофеля образуют клубни только на коротком дне, а сорта культурного картофеля (*Solanum tuberosum*) заметно ускоряют клубнеобразование на коротком дне. Поэтому картофель относят к короткодневным видам по клубнеобразованию ⁽¹³⁾. Распространено мнение, что по цветению картофель является длиннодневным растением ^(13, 14), но некоторые данные ⁽¹⁵⁾ позволяют думать, что короткий день является благоприятным для генеративного развития.

Опыты проводились в вегетационные сезоны 1957 и 1958 гг. с видами *Solanum tuberosum* (сорта Лорх и Берлихинген) и *Solanum demissum*. Для сравнения в опыты были включены типичные объекты фотопериодических исследований — перилла и салат. Растения выращивались в веге-

тационных сосудах или на делянках при следующих фотопериодических режимах: 1) длинный, естественный для широты г. Свердловска, день; 2) короткий, 10-часовой, день; 3) короткий день с включением 20 мин. темноты посреди дня; 4) короткий день с включением 20 мин. света посреди ночного периода (лампы накаливания из расчета 500 вт на 1 м² на высоте 60 см от растений). В опытах с салатом и частично с картофелем темнота включалась в длинный день, а свет — в короткую ночь.

Поведение периллы и салата в опытах вполне совпало с тем, что отмечали другие исследователи (^{10, 4, 5, 11}). Включение темноты в светлый период суток не оказало влияния на развитие при выращивании на благоприятном фотопериоде. Включение 20 мин. света посреди ночи привело к подавлению цветения периллы, выращиваемой на коротком дне, и не повлияло на развитие салата, выращиваемого на длинном дне.

Таблица 1

Развитие картофеля в условиях нормальных и прерываемых фотопериодов

	Solanum demissum, 1957 г.				Solanum tuberosum,							
					1957 г.				1958 г.			
					Варианты *							
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4

Дней от появления всходов до начала фазы

Клубнеобразова- ние	83	27	30	70	27	20	20	26	27	20	20	26
Цветение	27	—	—	28	34	—	—	32	36	—	—	36
Полное отмирание ботвы	96	65	65	83	84	69	67	78	98	82	80	92
Характеристика цветения	+++	б	б	+	++	б	б	+	+++	б	б	+

Примечание. +++ — обильно; ++ — умеренно; + — одиночные цветы; б — бутоны, опадают

* В табл. 1 и 2 значение вариантов см. в тексте.

Табл. 1 показывает, что у *Solanum demissum* клубнеобразование началось на коротком дне на 47—56 суток позднее, чем на длинном дне. Переход к клубнеобразованию оказался возможным на естественном дне только в конце лета, когда заметно сократилась длина дня. Включение 20 мин. темноты посреди короткого дня не повлияло на клубнеобразование, в то время как 20 мин. света посреди длинной ночи задержало клубнеобразование на 32—41 день по сравнению с коротким днем без включения света посреди ночи. Таким образом, детерминация клубнеобразования у *Solanum demissum* короткодневным фотопериодом почти полностью снимается, если ночь прерывается всего лишь 20 мин. света. Это явление наглядно иллюстрируется (рис. 1).

У сортов, относящихся к виду *Solanum tuberosum*, 5—7-дневное ускорение клубнеобразования на коротком дне также полностью снимается 20-минутным освещением посреди ночи (см. данные по сортам Лорх и Берлихинген в табл. 1 и 2). Влияние разрыва дня и ночи в фотопериоде иллюстрируется также рис. 2, где показан урожай клубней с 5 кустов 42-дневных растений сорта Лорх при промежуточной уборке 11 VII 1958 г.

Наблюдения за формированием цветов показали, что в условиях короткого дня у картофеля образуются мелкие бутоны, но они рано желтеют и осыпаются. Характерно, что включение 20 мин. света ночью резко умень-

Особенности роста картофеля в условиях прерываемых фотопериодов, по данным промежуточных уборок *

	Сорт Лорх, 5 VII 1957 г., возр. 38 дн.				Сорт Берлихинген							
					26 VI 1958 г., возр. 25 дн.				11 VII 1958 г., возр. 40 дн.			
	Варианты											
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Вес ботвы	220	340	320	270	98	170	185	107	120	190	210	127
Число клубней	26	34	36	27	0	12	13	0	8	11	13	9
Вес клубней	235	640	670	240	0	39	40	0	92	185	170	102

* Данные приведены в расчете на 1 куст.

шило опадение бутонов, и отдельные из них образовали нормальные цветы (табл. 1). Это явление свидетельствует, по нашему мнению, о том, что отсутствие цветения картофеля на коротком дне определяется не задержкой

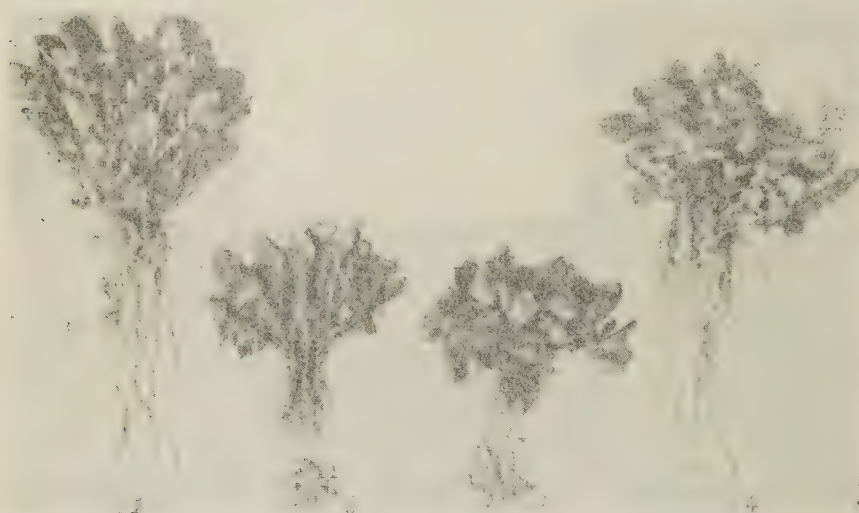


Рис. 1. Картофель *Solanum demissum* в возрасте 41 день после появления всходов, 14 VII 1958 г., выращенный на длинном дне (1), на коротком дне (2), на коротком дне с включением 20 мин. темноты посреди светлого периода суток (3) и на коротком дне с включением 20 мин. света посреди темного периода суток (4)

генеративного развития (^{13,14}), а какими-то факторами, которые, усиливая образование на коротком дне клубней как органов репродукции, способствуют формированию цветов при стадийной готовности к цветению.

Общая продолжительность вегетации от появления всходов до полного естественного отмирания ботвы, как это следует из табл. 1, на коротком дне на 15—30 дней меньше, чем на длинном. Этот эффект раннеспелости картофеля значительно снижается, если ночь прерывается светом, и не зависит от включения темноты в светлый период суток.

Приведенные данные позволяют заключить, что общее ускорение развития картофеля на коротком дне, частным проявлением которого является ускорение и усиление клубнеобразования, почти полностью снимается, если темный период суток прерывается 20 мин. света. Разрыв свет-

лого периода суток 20 мин. темноты не влияет на скорость развития. Характерно, что в условиях прерываемых фотопериодов поведение картофеля совпадает с поведением периллы, а не салата, т. е. картофель ведет себя как типичное короткодневное растение.

Таким образом, неприкосновенность ночи в фотопериоде, необходимая для перехода к цветению короткодневных видов и много раз описанная в литературе, также необходима для перехода к клубнеобразованию у видов картофеля с качественной (по клубнеобразованию) фотопериодической реакцией (*Solanum demissum*) и для эффекта ускорения клубнеобразования у видов с количественной (по клубнеобразованию) фотопериодической

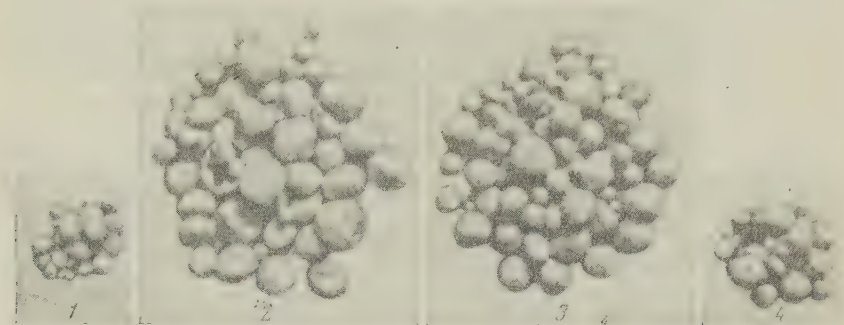


Рис. 2. Урожай клубней с 5 кустов картофеля сорта Лорх, в возрасте 42 дня, 11 VII 1958 г. 1—4 — то же, что на рис. 1

реакцией (*Solanum tuberosum*). Если учесть, что у картофеля вегетативное размножение является доминирующим, а половой способ утратил свое значение, то установленная аналогия между тормозящим влиянием прерывания темноты в фотопериоде на цветение короткодневных видов и на клубнеобразование у картофеля, размножающегося вегетативно, не может быть признана случайной. Этот факт позволяет думать, что переход к образованию органов воспроизведения на благоприятном фотопериоде определяется аналогичными механизмами при образовании как половых, так и вегетативных органов воспроизведения. По-видимому, переход к клубнеобразованию у картофеля с качественной реакцией подготавливается теми же сопряженными и последовательными световыми и темновыми реакциями, какие подготавливают цветение у короткодневных видов. В наших опытах два 7-часовых отрезка темноты, разделенные 20 мин. света, не могли обеспечить переход к клубнеобразованию у *Solanum demissum* и ускорения клубнеобразования у *Solanum tuberosum*. Поэтому можно думать, что темновые реакции у картофеля имеют продолжительность более 7 час., они не могут быть прерваны и не суммируются. Это вполне совпадает с характеристикой темновых реакций, участвующих в детерминации цветения короткодневных видов (1).

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
2 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Х. Чайлахян, Журн. общ. биол., 17, № 2, 121 (1956). ² М. W. Parker, H. A. Bortwick, Bot. Gaz., 102, 256 (1940). ³ P. Harder, H. Witsch, Naturwiss., 29, 770 (1941). ⁴ Б. С. Мошков, Сборн. Проблемы ботаники, 1, Изд. АН СССР, 1950, стр. 367. ⁵ К. С. Hamner, J. Bonner, Bot. Gaz., 100, 388 (1938). ⁶ G. Melchers, H. Claes, Naturwiss., 31, 249 (1943). ⁷ Л. П. Жданова, ДАН, 70, № 4, 715 (1950). ⁸ Т. В. Олейникова, ДАН, 62, № 5, 709 (1948). ⁹ К. С. Hamner, Bot. Gaz., 101, 658 (1940). ¹⁰ В. И. Разумов, Сборн. работ по физиол. раст. памяти К. А. Тимирязева, Изд. АН СССР, 283 (1941). ¹¹ W. W. Garner, H. A. Allard, J. Agric. Res., 42, 629 (1931). ¹² М. W. Parker, S. B. Hendricks, H. A. Bortwick, N. J. Scully, Science, 102, 152 (1945). ¹³ Г. А. Самыгин, Тр. инст. физиол. раст. им. К. А. Тимирязева АН СССР, 3, в. 2, 129 (1946). ¹⁴ O. Stein-
eck, Bodenkultur, 9, № 3, 263 (1957). ¹⁵ А. Т. Мокроносов, К физиологии клубнеобразования у картофеля, Диссертация, Свердловск, 1955.

В. М. БЕЛЬКОВИЧ

О МЕХАНИЗМЕ СМЕНЫ ОКРАСКИ У БЕЛУХИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 18 IV 1959)

Белуха (*Delphinapterus leucas* Pall) — типичный северный дельфин. Одной из характерных ее особенностей является возрастная смена окраски от темной у молодых до чисто белой у взрослых животных. Многие исследователи стремились использовать эти изменения окраски для определения возраста белухи (²⁻⁴, ⁶⁻⁹, ¹³, ¹⁵) и др.), причем в литературе широко распространено мнение, что новорожденные имеют темную, «асpidную» окраску (¹, ²⁻⁹, ¹¹, ¹³). Однако, будучи в течение ряда лет на промысле белухи, мы обнаружили, что предродовые эмбрионы и новорожденные совсем не «асpidного» темного цвета, а окрашены в светло-серый с коричневым оттенком цвет, тогда как сильно темнеют несколько подросшие сосунки, и именно они имеют ту окраску, которая ошибочно приписывается новорожденным. Правда, некоторые авторы упоминают о коричневатой, серовато-синеватой окраске молодых зверей (¹⁰, ¹², ¹⁴), но никто из них не говорит о резком последующем потемнении, и даже в работе (¹⁴), специально посвященной гистологии кожи белухи, механизм смены окраски не разобран. Поэтому при изучении общих особенностей строения кожного покрова белухи мы специально собрали и обработали материал от белух различного цвета и возраста с тем, чтобы выяснить механизм смены окраски у белухи.

Для кожи белухи в целом, как и для других китообразных, характерно отсутствие волос, сальных и потовых желез. Пигмент у окрашенных зверей концентрируется в эпидермисе, который у взрослых достигает толщины 7—9 мм, составляя 51—68% веса всей кожи белухи (⁴). Такого развития эпидермиса мы не видим ни у одного наземного млекопитающего. На границе с дермой поверхность эпидермиса имеет волнистый характер, образуя длинные эпидермальные гребешки, в промежутки между которыми входят дермальные сосочки. Таким образом, эпидермис подобен пластинке, продырявленной многочисленными дермальными сосочками. Такое строение не только способствует усилению прочности соединения эпидермиса с дермой, но во много раз увеличивает площадь росткового слоя, который покрывает эпидермальный гребешок на границе с дермальным сосочком. Основу эпидермиса составляют ростковый и сетчатый слои; зернистый и блестящий — отсутствуют, а роговой у взрослых белух развит относительно слабо.

У новорожденного детеныша белухи длиной 165 см основное количество пигмента концентрируется на границе с дермой, в самой нижней части эпидермальных гребешков (рис. 1 А). В этом месте эпидермальные гребешки узкие, а степень пигментации так велика, что пигмент закрывает весь гребешок. По мере удаления от дермы к поверхности кожи эпидермальные гребешки расширяются и интенсивно пигментированной остается лишь их краевая ростковая часть. На уровне средней части эпидермального гребешка глыбки пигмента довольно равномерно распределены в межклеточ-

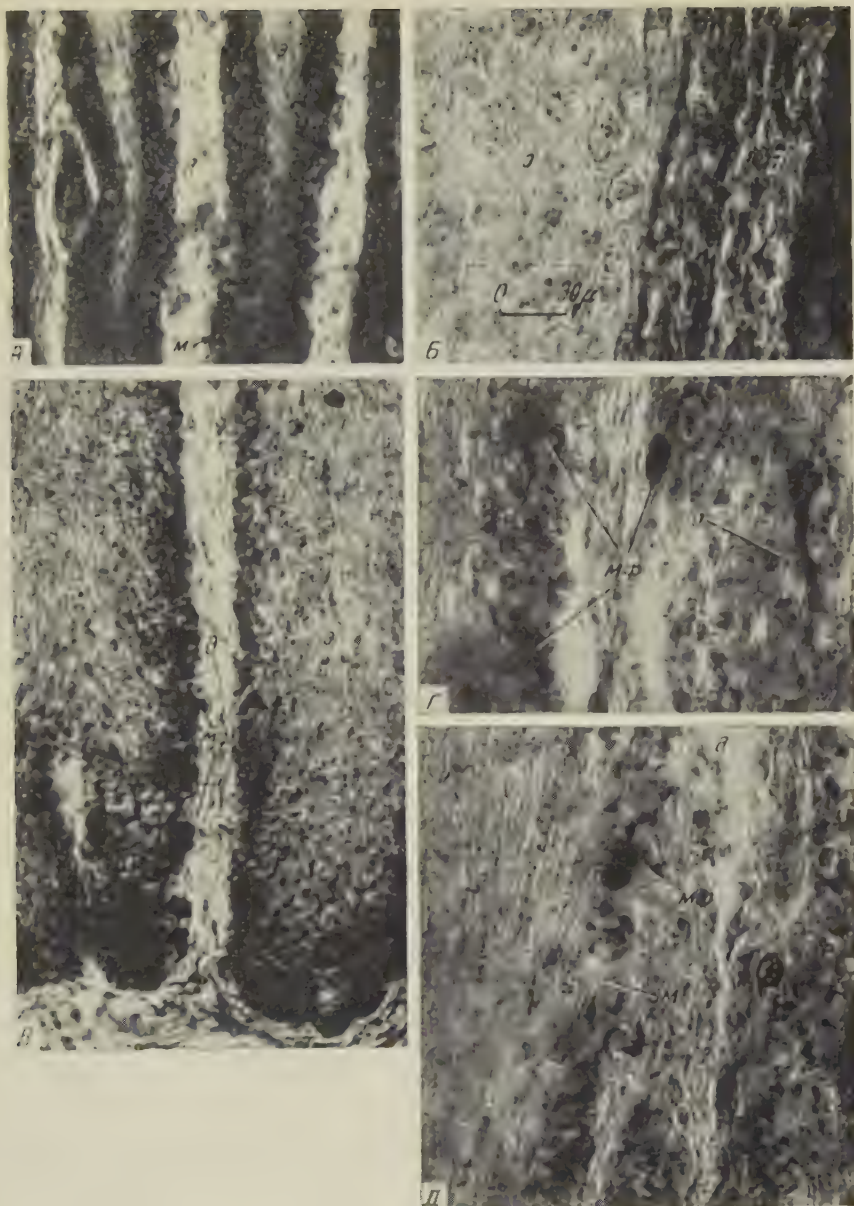


Рис. 1. А — нижняя часть эпидермальных гребешков новорожденного белушонка (гематоксилин, эозин, 20×15); Б — средняя часть эпидермального гребешка новорожденного белушонка, 165 см длины (гематоксилин, эозин, 40×15); В — основания эпидермальных гребешков детеныша белухи длиной 235 см (гематоксилин, эозин, 20×15); Г — средняя часть эпидермального гребешка детеныша белухи длиной 235 см (гематоксилин, эозин, 40×15); Д — верхняя часть эпидермального гребешка детеныша белухи длиной 235 см (гематоксилин, эозин, 40×15); а — эпидермальный гребешок, м — меланин, мф — меланофор, о — отросток меланофора

ых пространствах, а в самих клетках концентрируются над ядром, образуя как бы «шапочку» (рис. 1 Б). Еще выше, на уровне верхней части эпидермального гребешка, пигмента становится значительно меньше. Гранулы меланина находятся только в клетках, где они немногочисленны, в ростковой зоне и межклеточных пространствах они отсутствуют. Характерной особенностью кожи новорожденного является мощное развитие рогового слоя (1,8—2 мм), который начинается сразу над вершиной дермального сосочка и занимает почти половину толщины всего эпидермиса. Клетки рогового слоя имеют съезжившиеся ядра, плотно окруженные роговым веществом, и пигмента в них немного.

Такое строение эпидермиса и распределение в нем пигмента создает светло-серую, с коричневатым оттенком, окраску кожи новорожденного телушонка.

У подросткового сосунка длиной 235 см картина резко меняется. Общая толщина эпидермиса почти не изменяется, но соотношение его частей становится иным. Толщина рогового слоя уменьшается до 0,33 мм, а ширина эпидермальных гребешков увеличивается с 15—33 до 85—100 μ . В ростковом слое очень много делящихся клеток. Вследствие такого бурного роста эпидермиса концентрация пигмента в нижней части эпидермального гребешка и в ростковом слое резко уменьшается (рис. 1 В), и он уже располагается во всей толще эпидермиса, в клетках и межклеточных пространствах. Четко выделяются меланофоры (рис. 1 Г), которые довольно густо покрывают ростковый слой эпидермального гребешка почти на всем его протяжении. Количество пигмента в меланофорах уменьшается снизу вверх: в нижней части гребешка они черные, в средней части коричневые, а вверху — светло-коричневые. В нижней части гребешка они имеют размеры 20—15 на 17—10 μ и своей длинной осью направлены вдоль гребешка. В том же направлении от них отходят и отростки длиной 10—30 μ , причем ни разу не наблюдались многоотростчатые меланофоры. Обычно они не имеют ни одного отростка или только один. С продвижением по гребешку вверх, к роговому слою, размеры меланофоров несколько уменьшаются (до 12×10 μ) и приобретают округлую форму.

В распределении пигмента среди клеток наблюдается обратная зависимость: по мере продвижения вверх к роговому слою пигментация несколько увеличивается (рис. 1 Д). Роговой слой отстоит на большее расстояние от вершины дермального сосочка и состоит как бы из двух слоев: верхнего, эмбрионального, с малым количеством пигмента и нижнего, значительно более интенсивно пигментированного. По мере ороговения клеток пигмент теряет в них свое полярное положение, глыбки меланина укрупняются и равномерно располагаются вокруг ядра.

Такое строение эпидермиса и распределение в нем пигмента создает темно-серую, почти черную окраску подросткового теленка.

У белухи длиной 345 см пигмента уже мало. В нижней части эпидермальных гребешков он отсутствует вообще. Несколько выше, в средней части гребешка, есть меланофоры, но они немногочисленны, хотя и отмечаются почти до его конца. Пигмента в них немного, и они имеют светлорозовую окраску. Их размеры также уменьшились. В нижней части гребешка встречаются меланофоры размером 20—10 μ на 10—7 μ . Отростки у них отмечаются крайне редко, но могут достигать 20 μ . В средней и верхних частях гребешка размеры меланофоров уменьшаются до 15—7 на 7—5 μ и отростчатые меланофоры уже не встречаются. В окружающих их клетках росткового слоя есть небольшое количество пигмента, а в клетках средней части гребешка пигмент отсутствует. Немного его и в межклеточных пространствах. Кроме того, очень мало делящихся клеток; видимо, темп роста эпидермиса начинает замедляться, и клетки росткового слоя разбавляются пигмент уже менее интенсивно. Уменьшение размеров и числа меланофоров приводит к неравномерному распределению пигмента, и над вершиной дермального сосочка пигмент встречается только в отдельных клет-

ках. В начинающих ороговеть клетках пигмента немного, и сохраняется такое же неравномерное его распределение. В типично роговом слое пигментация незначительна. Такое строение эпидермиса, количество и распределение пигмента в нем создают светло-светло-серую окраску кожи.

У белухи длиной 470 см пигмент в эпидермисе полностью отсутствует, чем и определяется ее чисто белая окраска.

Таким образом, смена окраски белухи происходит следующим образом. У новорожденных белухат основное количество пигмента концентрируется в нижней части эпидермальных гребешков. В их средней части пигмент уже меньше, а выше его совсем мало. Расположение пигмента, основного его количества, у основания эпидермиса, на границе с дермой, и мощное развитие рогового слоя создают в целом окраску, которая может быть названа светло-серой с коричневатым оттенком.

После рождения происходит интенсивный рост детеныша, который захватывает и эпидермис. У сосунка длиной 235 см толщина эпидермиса изменяется незначительно, но значительно изменяется соотношение его частей; так, толщина рогового слоя уменьшилась в 5 раз, а нижние части эпидермальных гребешков стали в 4—5 раз шире, и количество пигмента в них заметно уменьшилось. К этому времени растущие клетки разнесли пигмент по всей толще эпидермиса. Общая окраска детеныша белухи становится темно-серой, почти черной.

В дальнейшем, с ростом белухи, происходит постепенное посветление окраски, которое является следствием продолжающегося роста зверя и соответственно, его кожи. Вместе с тем пигмент вновь не образуется, и количество его на единицу площади постепенно уменьшается, что происходит за счет постепенного выноса части его в слущивающийся роговой слой и распределения остающегося, все уменьшающегося количества пигмента на все возрастающую площадь. И, наконец, после целого ряда цветковых переходов количество пигмента в коже белухи становится совершенно ничтожным, а потом и оно исчезает, и белуха становится чисто белой.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
17 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Арсеньев, Вестн. Дальн.-Вост. филиала АН СССР, 19, 131 (1936).
² В. Г. Гептнер, Тр. Научн.-иссл. инст. зоол., 4, в. 2, 3 (1930). ³ С. В. Дорофеев, С. К. Клумов, Тр. ВНИРО, 3, 24 (1936). ⁴ Г. Ф. Друккер, С. И. Гаккичко, Там же, 3, 53 (1936). ⁵ М. Ф. Зайков, Работы Обско-Тазовск. научн.-рыбохоз. станции ВНИРО, 2, в. 1, Тобольск, 1934, стр. 17. ⁶ Г. Е. Никольский, Тр. ВНИРО, 3, 35 (1936). ⁷ С. К. Клумов, Тр. Полярн. комиссии АН СССР, 27, Л., 1936. ⁸ С. К. Клумов, Изв. АН СССР, 1, 199 (1937). ⁹ С. К. Клумов, Тр. ВНИРО, 12 (1939). ¹⁰ Н. Н. Песков, Морские зверобойные промыслы, Архангельск, 1931, стр. 142. ¹¹ М. М. Сlepцов, Китообразные дальневосточных морей, Владивосток, 1955. ¹² Н. А. Смирнов, Звери Арктики, Л., 1935, стр. 544. ¹³ К. К. Чапский, Морские звери Советской Арктики, Л., 1941. ¹⁴ W. Bonin, V. D. Vladukov, Contributions de l'Inst. de Zool. de l'Univ. de Montréal, 7 (1940). ¹⁵ W. Kuenthal, Denkschr. der Medic. Naturwiss. Gesellsch. zu Jena, 1 (1889).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Т. А. СИНИЦЫНА и Т. Н. ЛОВЯГИНА

К МЕТОДИКЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ
АТЕРОСКЛЕРОЗА У КРОЛИКОВ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 11 IV 1959)

Известно, что для понимания многих вопросов патогенеза атеросклероза человека большое значение имеет экспериментальное воспроизведение этого заболевания. До последнего времени общепринятым способом получения холестерина атеросклероза у кроликов является метод повторных многократных введений через желудочный зонд холестерина, растворенного в растительном (например, подсолнечном) масле. Однако некоторые авторы применяли и другие способы введения холестерина для воспроизведения атеросклероза. Например, введение его в сухом виде в желатиновых капсулах ((¹, ³) и др.), или в смеси с овсом (⁷); часть авторов вводила животным холестерин в виде эфирной вытяжки, добавляя ее к пище ((², ⁶) и др.). А. И. Мохначева получала атеросклероз у 4 кроликов кормлением овощами с прибавкой 0,3 г холестерина. М. А. Левченко с сотр. вызвала гиперхолестеринемию и атеросклероз у 11 кроликов, кормя их ежедневно холестерином (по 0,25 г на 1 кг веса), смешанным с протертой морковью. В опытах двух последних авторов у кроликов развивалась высокая гиперхолестеринемия до 1000—1800 мг %. Н. А. Ющенко скармливала 12 кроликам ежедневно 100 г тертой моркови с 3 г холестерина в течение 30—40 и 60—70 дней. У всех кроликов были обнаружены атеросклеротические изменения в аорте, частью очень резкие. Данные о холестеринемии и микроскопических изменениях в работе Ющенко отсутствуют.

Результаты опытов, полученные Мохначевой, Левченко с сотр. и Ющенко, представляют интерес в том отношении, что в данном случае животные сами поедают обычную для них пищу с добавлением холестерина. Таким образом исключается возможное влияние ежедневного зондирования и введения подсолнечного масла, являющегося необычной пищей для кролика в естественных условиях. Несомненно, такая постановка опытов представляет некоторый недостаток и затрудняет сопоставление экспериментально вызванных атеросклеротических изменений артерий с подобными же изменениями у человека.

Учитывая сказанное, мы проследили развитие гиперхолестеринемии у кроликов и атеросклеротических изменений в аорте и в венечных артериях сердца при кормлении животных холестерином, смешанным с морковью и с брюквой. Наши опыты были поставлены на 20 кроликах обоего пола, в возрасте от 1800 до 2000 г. 16 кроликов ежедневно в течение 4 мес. получали по 1 г холестерина, смешанного со 100 г моркови, пропущенной через мясорубку. 4 кролика в течение 2 мес. получали то же количество холестерина, смешанного со 100 г брюквы, также пропущенной через мясорубку. Морковь и брюкву кролики получали утром, кроме того животные получали обычный корм (овес, сено) и воду. Все кролики поедали самостоятельно, без остатка, размельченную смесь.

У всех кроликов к началу опыта было сделано определение содержания холестерина в сыворотке крови по способу Нейшлоса: оно колебалось

от 32 до 128 мг. % (см. табл. 1). В течение всего периода кормления холестерином также производилось определение холестерина в сыворотке крови

Таблица 1

Содержание холестерина в сыворотке крови в норме и при кормлении корнеплодами (в миллиграмм-процентах)

№№ п. п.	До корм- ления	1-й мес.	2-й мес.	3-й мес.	4-й мес.	№№ п. п.	До корм- ления	1-й мес.	2-й мес.	3-й мес.	4-й мес.
Морковь						11	122	540	350	655	48
1	72	1440	1210	955	920	12	108	532	1250	1136	92
2	88	1090	2550	645	510	13	112	448	—	—	—
3	52	1080	1625	1920	655	14	40	420	675	1352	—
4	92	856	1120	1552	655	15	116	320	488	570	31
5	120	850	1495	1600	—	16	92	232	405	704	76
6	128	745	1024	765	644	Брюква					
7	36	620	735	270	252	17	76	1264	1288	—	—
8	88	600	575	640	648	18	92	1176	1400	—	—
9	32	595	1160	1000	—	19	76	960	1232	—	—
10	28	570	1105	715	400	20	36	408	528	—	—

по тому же способу. Как можно видеть из табл. 1, уже через месяц после начала периода кормления как морковью, так и брюквой наблюдался значительное увеличение содержания холестерина в сыворотке крови (с 232 до 1440 мг %). К концу опыта у большей части кроликов развивалась высокая гиперхолестеринемия, не менее высокая, чем при кормлении кроликов холестерином в подсолнечном масле.

При вскрытии 16 кроликов, убитых через 4 мес. кормления холестерином с морковью, а также 4 кроликов, убитых через 2 мес. кормления холестерином с брюквой, в аорте наблюдались довольно резкие атеросклеротические изменения в виде множественных крупных сливающихся интимных атеросклеротических бляшек. У большей части кроликов (14 из 20) атеросклеротические бляшки покрывали почти всю поверхность как грудной так и брюшной аорты.

При окраске аорт *in toto* судан III все бляшки окрашивались в яркий оранжевый цвет.

При микроскопическом исследовании срезов из различных отделов аорты, окрашенных на жир судан III, наблюдались различные стадии развития атеросклеротических изменений, начиная от диффузного отложения мелкокапельных липоидов в основном веществе внутренней оболочки аорты, до образования крупных атеросклеротических бляшек. Атеросклеротические бляшки содержали большое количество клеточных элементов (липоидные макрофаги) и внеклеточных липоидных отложений (рис. 1).

После извлечения липоидов в основном веществе бляшек кроме клеточных элементов и вакуолей на месте бывших липоидов было обнаружено довольно большое количество эластических и аргирофильных волокон.

Так же как и в аорте, в венечных артериях сердца наблюдались резкие атеросклеротические изменения в виде крупных атеросклеротических бляшек во многих внутримышечных ветвях. По своему характеру и распространению атеросклеротические бляшки в венечных артериях сердца ничем не отличались от описанных нами и другими авторами атеросклеротических изменений, развивающихся при кормлении кроликов холестерином в масле (рис. 2).

Таким образом, как можно видеть из приведенных результатов опыта у кроликов при кормлении их холестерином, смешанным с морковью и брюквой, удастся в сравнительно короткий срок (2—4 мес.) получить высокую гиперхолестеринемия, вызывающую развитие резких атеросклеротических изменений. У нас сложилось даже впечатление, что при кормле-

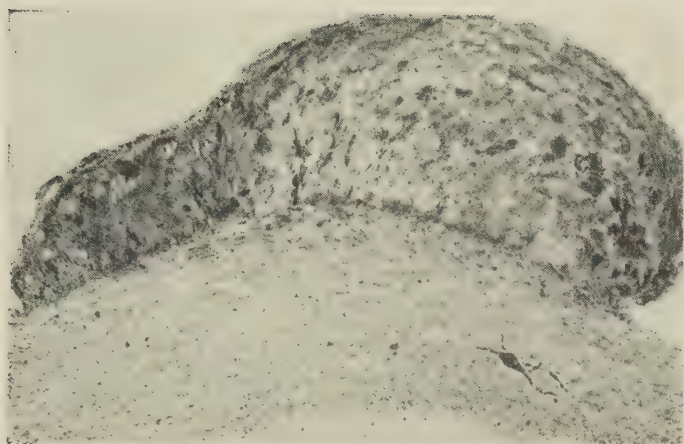


Рис. 1. Крупная атеросклеротическая бляшка с большим количеством липоидов в аорте у кролика, получавшего в течение 4 мес. 1 г холестерина с морковью. Окраска судан III

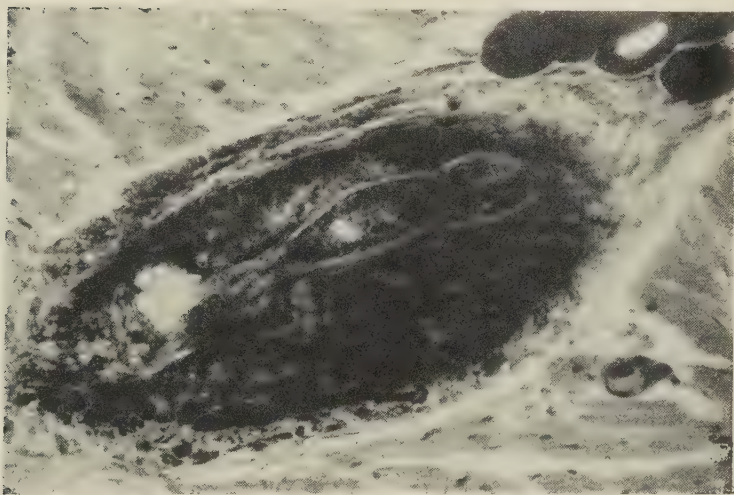


Рис. 2. Атеросклеротическая бляшка во внутримышечной ветви левой венечной артерии сердца. Условия опыта те же. Окраска судан III

кроликов холестерином в подсолнечном масле для развития столь резких изменений требуется более длительный срок (6—7 мес.). Интересно также, что в настоящих опытах не были обнаружены кролики, устойчивые к развитию гиперхолестеринемии и атеросклероза; к тому же, при кормлении холестерином в подсолнечном масле, по данным М. Лейтеса и нашим, такие кролики составляют не менее 10—13%. Возможно, что прибавка подсолнечного масла для растворения холестерина в известной степени задерживает развитие гиперхолестеринемии и атеросклероза вследствие наличия в этом виде масла некоторого количества насыщенных жирных кислот⁽⁴⁾.

Можно предположить, что кормление кроликов холестерином в виде смеси с измельченной морковью или брюквой в какой-то степени способствует всасыванию холестерина и развитию гиперхолестеринемии, сопровождающейся отложением липоидов в стенке артерий. Однако для более полного ответа на данный вопрос необходимы дальнейшие экспериментальные исследования. Во всяком случае, на основании имеющихся у нас данных можно считать, что способ введения холестерина в смеси с некоторыми измельченными корнеплодами (морковь, брюква) представляет известные преимущества перед прежним общеупотребительным способом введения того же вещества в растворе растительного масла.

Поступило
8 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Altschul, Arch. Pathol., 42, 277 (1946). ² E. Hirsch, Arch. Pathol., 42, 419 (1955). ³ Luden et al., Arch. Pathol., 33, 586 (1942). ⁴ H. Malmros, Lancet, 6, 1 (1957). ⁵ D. Mecker et al., Arch. Pathol., 31, 147 (1941). ⁶ S. Memer et al., Arch. Pathol., 40, 373 (1945). ⁷ H. Wacker et al., Münchener med. Wochenschr., 38, 60 (1913). ⁸ М. А. Левченко и др., Терапевт. арх., 28, 71 (1956). ⁹ С. М. Лейтес, Биохимия, 8, 283 (1943). ¹⁰ Т. Н. Ловягина, Т. А. Синица, ДАН, 110, 11 (1956). ¹¹ А. И. Мохначева, Фармакол. и токсикол., 13 (1950). ¹² Н. А. Ющенко, Бюлл. эксп. биол. и мед., 47, 31 (1959).

Б. Н. МАНУХИН и Г. А. БУЗНИКОВ

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДРЕНАЛИНА И НОРАДРЕНАЛИНА В НАДПОЧЕЧНИКАХ КУРИНОГО ЭМБРИОНА

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 6 IV 1959)

Количественное изучение медиаторов нервной системы у развивающихся эмбрионов необходимо для разработки одной из важных проблем физиологии — проблемы становления регуляторных механизмов в онтогенезе. В эмбриофизиологической литературе имеется относительно большое количество работ, посвященных системе ацетилхолин — холинэстераза. Значительно меньше исследованы количественные возрастные изменения адрениноподобных веществ, а имеющиеся по этому вопросу работы в большинстве случаев выполнены при помощи малочувствительных методов (1-6). В связи с этим нами проводилось химическое и гистохимическое изучение адреналина и норадреналина в надпочечниках развивающегося куриного эмбриона.

Химическое определение адреналина и норадреналина производилось по Шоу (2) в модификации, позволяющей количественно выявлять эти вещества в смеси. Для гистохимического определения суммарного катехоламина (адреналин + норадреналин) ткань обрабатывалась смесью хромата и бихромата, а для обнаружения норадреналина — йодатом; затем ткань фиксировалась 10% нейтрализованным формалином (метод Хиллапа—Хекфельта (8)). Надпочечники для химического анализа брались с одного эмбриона, а до 14 дня инкубации — от нескольких (2-4). При гистохимическом анализе один из надпочечников эмбриона обрабатывался норадреналином, а другой — на суммарный катехоламин. Опыты были начаты на 8 день инкубации и продолжались до 22 дня (1-го дня после выклева).

Результаты количественного определения адреналина в надпочечниках даны на рис. 1 и 2. Следы адреналина появляются на 9 день инкубации, определяемые количества — на 10 день. С 12 по 16 дни инкубации скорость нарастания количества адреналина увеличивается, что, по-видимому, связано с увеличением веса надпочечников*. Далее (17—19 дни) абсолютное и относительное содержание адреналина резко увеличиваются (за 3 суток с 1,7 до 5,8 γ на особь и соответственно с 5,3 до 12,4 γ на 1 мг веса надпочечников). В течение 20 дня инкубации абсолютное содержание адреналина остается неизменным, а относительное — снижается, так как вес надпочечников продолжает нарастать. На 21—22 дни количество адреналина снова резко увеличивается (с 5,8 до 17,3 γ на особь). Этот второй скачок происходит одновременно с выклевом, причем начало скачка строго совпадает с образованием наклейки. Как видно из рис. 1, содержание адреналина относительно стабильно для каждой данной стадии развития.

Определимые количества норадреналина (0,2—0,4 γ на особь) появляются на 10—12 дни инкубации. На 21—22 дни содержание норадреналина в надпочечниках отдельных эмбрионов достигает 40 γ . В некоторых случаях норадреналина может быть в 2—3 раза больше, чем адреналина. Содержание норадреналина в надпочечниках даже одновозрастных эм-

* Взвешивание надпочечников нами не производилось, и соответствующие данные взяты из работы Кейса (9).

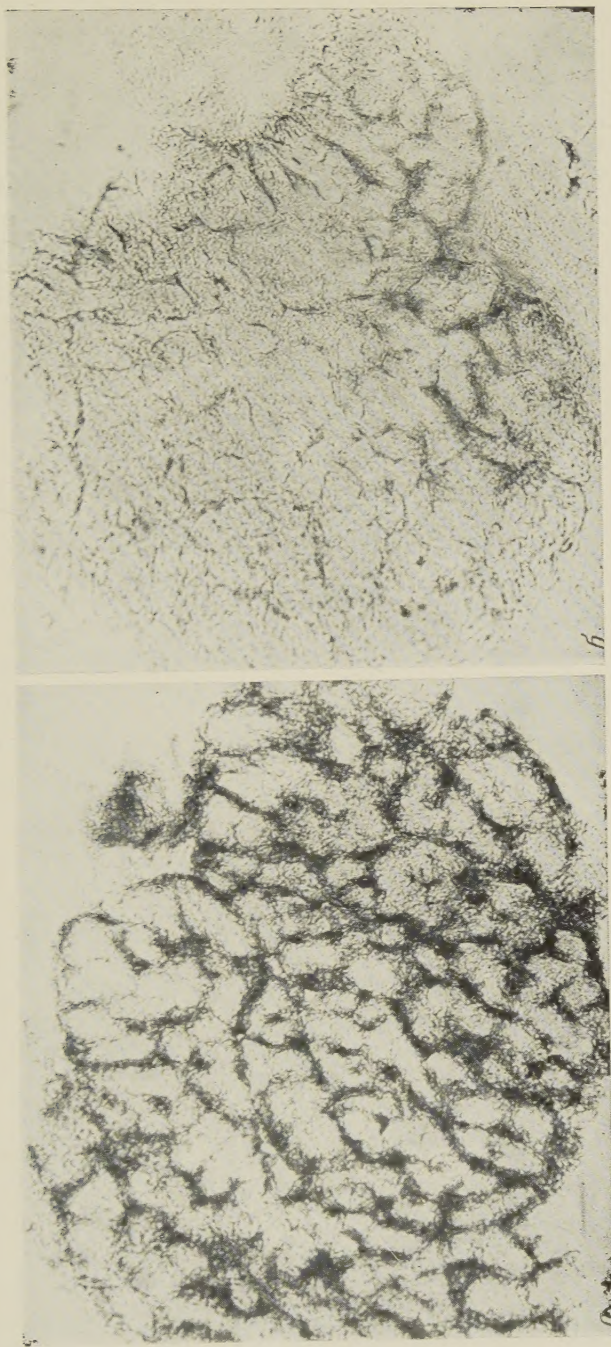


Рис. 3. Срезы надпочечника куриного эмбриона (21 день инкубации), обработанные на суммарный катехоламин (адrenal + норадреналин) (а) и на норадреналин (б). 5×

ионов может очень варьировать. Например, на 17—19 дни инкубации количество норадреналина колеблется у различных эмбрионов от 0 до 1 у на особь, на 20—21 дни — от 3 до 40 у на особь.

В полном соответствии с приведенными результатами количественного химического исследования адреналина и норадреналина находятся гистохимические данные. На 10 день очень многие клетки мозгового вещества надпочечников обладают отчетливо выраженной хромоафинной реакцией или реакцией на норадреналин. К 12 дню число таких клеток заметно увеличивается. Это совпадает с определенным нарастанием содержания адреналина (см. рис. 1) и появлением определенных количеств норадреналина. Хромоафинные клетки расположены в виде островков, которые на более поздних стадиях соединяются, образуя характерную сеть.

В течение дальнейшего развития эмбрионов, вплоть до 16 дня, относительное количество клеток, содержащих определенный гистохимически суммарный катехоамин, и интенсивность окраски этих клеток увеличиваются мало. Что же касается клеток, окрашивающихся йодатом, то количество их очень варьирует даже на препаратах надпочечников одновозрастных эмбрионов. В некоторых случаях клетки с положительной реакцией на норадреналин практически отсутствуют. В соответствии с этим наблюдается нарастание абсолютного количества адреналина при относительном постоянстве его содержания на мг веса надпочечников (см. рис. 1 и 2) и резкие колебания количества норадреналина.

На 16—19 дни инкубации относительное количество хромоафинной окраски в надпочечниках и интенсивность ее окраски непрерывно возрастают, что совпадает во времени с первым скачком содержания адреналина (см. рис. 1 и 2). Клетки, содержащие норадреналин, распределены более или менее равномерно по всему мозговому веществу надпочечников. Количество их по-прежнему сильно варьирует, что не сопровождается заметными сдвигами в числе и интенсивности окраски клеток, окрашивающихся на суммарный катехоламин. Существенных изменений гистохимической картины в течение 20 дня не наблюдается, а с 21 дня снова начинается резкое увеличение интенсивности хромоафинной реакции, совпадающее со вторым скачком в содержании адреналина (рис. 3а). В распределении клеток, окрашивающихся на норадреналин, появляется неравномерность: эти клетки сосредоточены преимущественно в некоторых участках мозгового вещества на периферии надпочечников (рис. 3б).

Полученные нами данные о возрастных изменениях количества адреналина в надпочечниках куриного эмбриона отличаются от имеющих в

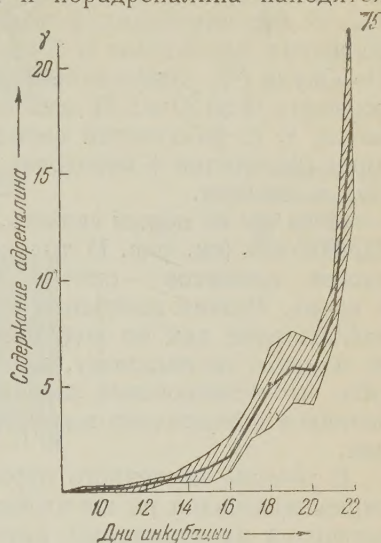


Рис. 1. Содержание адреналина в надпочечниках развивающегося куриного эмбриона. Заштрихованное поле показывает размеры утренней средней квадратичной ошибки среднего арифметического

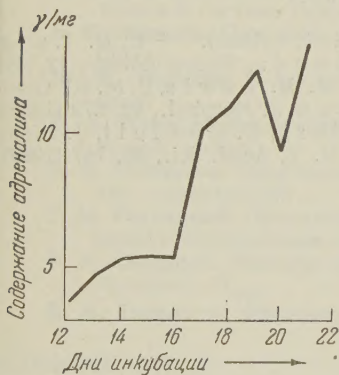


Рис. 2. Относительное содержание адреналина (на сырой вес надпочечников) у развивающегося куриного эмбриона

литературе (¹⁻⁶). Например, по Сэну (⁴), увеличение количества адреналина, начиная с 10 дня, идет почти прямолинейно, и лишь во время выклева происходит довольно резкое нарастание (с 2 до 3 γ на особь). По нашим данным (см. рис. 1), количество адреналина в надпочечниках нарастает скачкообразно не только во время выклева (второй скачок), но и в 17—19 дни инкубации (первый скачок), причем абсолютные величины содержания адреналина в 5—6 раз превышают цифры, полученные Сэном. По Окуда (³), содержание адреналина в надпочечниках нарастает скачкообразно с 14 по 20 и в 21 день инкубации. Окуда использовал биологический метод, т. е. фактически определял не адреналин, а суммарный катехоамин (адреналин + норадреналин). Это затрудняет сопоставление его данных с нашими.

Пока мы не можем сказать, отражает ли возрастная кривая содержания адреналина (см. рис. 1) только синтез его в надпочечниках или является итогом процессов — синтеза и выделения адреналина из надпочечников в кровь. Резкие колебания содержания норадреналина в надпочечниках наблюдаемые как по ходу развития, так и у одновозрастных эмбрионов не влияют, по-видимому, на содержание адреналина. Это позволяет считать, что исчезновение значительных количеств норадреналина из надпочечников обусловлено выходом его в кровь, а не превращением в адреналин.

В течение изученного периода развития число клеток надпочечников окрашивающихся на норадреналин, всегда меньше числа клеток, окрашивающихся на суммарный катехоамин. Это означает, что хромаффинная реакция у значительной части клеток мозгового вещества надпочечников обусловлена присутствием в этих клетках адреналина. Содержащие норадреналин клетки первоначально распределены в мозговом веществе относительно равномерно, а с 20 дня инкубации обнаруживаются преимущественно в отдельных участках срезов (рис. 3 б). Таким образом, по мере развития эмбрионов происходит не только изменение интенсивности синтеза биогенных аминов, но и функциональная дифференцировка клеток, синтезирующих эти вещества.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
3 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. T. Hogben, F. A. Crew, Brit. J. Exp. Biol., 1, 1 (1923). ² B. R. Lutz, M. A. Case, Am. J. Physiol., 73, 670 (1925). ³ M. Okuda, Endocrinology, 12, 34 (1928). ⁴ T. P. Sun, Physiol. Zool., 5, 384 (1932). ⁵ M. R. Lewis, E. M. K. Geiling, Am. J. Physiol., 113, 529 (1935). ⁶ A. B. Dawson, J. Morphol., 92, 579 (1953). ⁷ F. H. Shaw, Biochem. J., 32, 19 (1938). ⁸ A. Hillarp, B. Hökfelt, J. Histochem. and Cytochem., 3, 1 (1955). ⁹ J. F. Case, Ann. N. Y. Acad. Sci., 55, 147 (1952).